

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria Química

Títol: Valorització de corrents residuals de l'explotació industrial de fruits secs mitjançant el desenvolupament de materials d'elevat valor afegit.

Document: Memòria

Alumne: Chorouk Jaadi El Harrak

Tutor: Marc Delgado Aguilar

Departament: Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària (EQATA)

Àrea: Enginyeria Química

Convocatòria (Setembre/2023)

M'agradaria agrair, primerament, al tutor del projecte i investigador, el Dr. Marc Delgado-Aguilar, per al seu seguiment i suport durant la realització d'aquest treball, com també la seva dedicació i aportació de coneixements que han possibilitat la realització del projecte.

Així mateix, m'agradaria agrair a tot l'equip del LEPAMAP-PRODIS que m'han ajudat durant la realització de les proves tècniques i proporcionat el material necessari per al correcte desenvolupament de l'estudi.

Voldria fer especial menció al Dr. Roberto Aguado i el Dr. Francisco Alonso per la seva cooperació i acompanyament durant la realització del treball.

Finalment, m'agradaria agrair als meus amics i familiars que m'han recolzat moralment durant aquest període.

Índex de continguts

1. Resum.....	7
2.- Abreviatures i paraules clau	9
2.1.- Abreviatures	9
2.2.- Paraules clau.....	9
3.- Objectiu.....	10
4.- Introducció.....	11
4.1.- Cultiu de Festuc.....	11
4.2.- Obtenció d'antioxidants d'origen natural	12
4.3.- Envasos d'atmosfera modificada per aliments	18
4.4.- Materials Compòsits	26
4.5.- Valorització Progressiva	31
5.- Materials i Mètodes	34
5.1.- Preparació i tractament.....	34
5.2.- Extracció Sòlid-Líquid	34
5.2.1.- Preparació dels extractes	34
5.2.2.-Anàlisi colorimètric TPC	36
5.2.3.- Anàlisi DPPH.....	37
5.3.- Recobriment de paper	39
5.3.1.- Preparació de les suspensions.....	39
5.3.2.- Aplicació.....	41
5.3.3.- Caracterització	43
5.3.4.- Anàlisis colorimètrics.....	45
5.4.- Materials Compòsits	47
5.4.1.- Preparació.....	47
5.4.2.- Caracterització preliminar.....	50
6.- Resultats i Discussió	56
6.1.- Extracció.....	56
6.1.1.- Rendiment.....	56
6.1.2.- <i>Total Polyphenol Content</i> (TPC).....	57
6.1.3.- Prova de DPPH.....	60
6.2.- Recobriment de paper	68
6.2.1.- Caracterització del paper.....	68
6.2.2.- Angle de contacte amb aigua	70
6.2.3.- Permeabilitat al aire.....	72
6.2.4.- Anàlisi colorimètric TPC	74

6.2.5.- Prova DPPH.....	78
6.3. - Materials Compòsits	80
6.3.1.- Densitat del compòsit mitjançant picnòmetre.....	80
6.3.2.- Densitat del reforç	81
6.3.3.- Índex de fluïdesa	83
6.3.4.- Anàlisi morfològic de les ferradures.....	84
6.3.5.- Termogravimetria	87
7.- Conclusions.....	92
8.- Pressupost i planificació.....	94
9.- Bibliografia	99

Índex de figures

FIGURA 1: PISTACIA VERA	11
FIGURA 2: ESTRUCTURA POLIFENOL.....	12
FIGURA 3: FENOLS SIMPLES.....	13
FIGURA 4: CLASSIFICACIÓ FLAVONOIDES	14
FIGURA 5: (A) ESTRUCTURA LIGNINES I (B) ESTRUCTURA TANINS DE GEA	15
FIGURA 6: FORMACIÓ DE RADICAL FLAVÍNIC	15
FIGURA 7: REACCIÓ DE FENTON	15
FIGURA 8: ERIODICTYOL-7-O-GLUCOSIDE, FLAVANONA PRESENT EN EL FESTUC	17
FIGURA 9: DIFERÈNCIA DE COLOR ENTRE CARNS PER L'ÚS DE MAP	19
FIGURA 10: RESPRESENTACIÓ DE LA INICIACIÓ DE LA OXIDACIÓ LIPÍDICA.....	20
FIGURA 11: TECNOLOGIES DE COATING.....	22
FIGURA 12: OBTENCIÓ DE NANOCEL·LULOSA	23
FIGURA 13: ESQUEMA DE LES TECNOLOGIES D'ENVASAT ACTIU	25
FIGURA 14: POLIETILÈ	27
FIGURA 15: REPRESENTACIÓ DE LES PARTS D'UN COMPÒSIT	29
FIGURA 16: A) REFORÇ DISCONTINU, B) REFORÇ CONTINU DE FIBRES, C) REFORÇ CONTINU DE LLÀMINES.....	29
FIGURA 17: RUTA VALORITZACIÓ	32
FIGURA 19: CLOSQUES SENCERES.....	34
FIGURA 18: CLOSQUES TRITURADES.....	34
FIGURA 20: EXTRACCIONS.....	35
FIGURA 21: OPERACIÓ EXTRACCIÓ.....	35
FIGURA 22: REACCIÓ F-C	36
FIGURA 23: VIALS DE REACCIÓ PER TPC	37
FIGURA 24: EQUIP ESPECTROFOTOMETRIA	37
FIGURA 25: REACCIÓ DPPH	38
FIGURA 26: VIALS DE REACCIÓ DPPH	38
FIGURA 27: ESTUFA ISP	39
FIGURA 28: LIOFILITZADOR	40
FIGURA 29: LIOFILITZAT DE ET2.....	40
FIGURA 30: LIOFILITZAT DE PT2.....	40
FIGURA 31: LIOFILITZAT DE PT18.....	40
FIGURA 32: LIOFILITZAT DE ET18.....	40
FIGURA 33: SUSPENSÍO COTAING	41
FIGURA 34: EQUIP COATING	42
FIGURA 35: PAPER RECOBERT AMB DUES CAPES DE PT18.....	43
FIGURA 36: (A) POROSÍMETRE PAPELQUIMIA (B) PAS D'AIRE A TRAVÉS DEL PAPER.....	44
FIGURA 37: (A) EQUIP ANGLE DE CONTACTE KRÜSS® (B) ANGLE DE CONTACTE	45
FIGURA 38: EXTRACCIÓ DE PAPER	45
FIGURA 39: ASSAIG DE DPPH DE COATING.....	46
FIGURA 40: TPC RECOBRIMENTS	47
FIGURA 41: EXTRACCIONS DE PAPER AMB DISSOLVENT PH4.	47
FIGURA 42: CLOSQUES DESFIBRADES SEQUES	48
FIGURA 43: CLOSQUES DESPRÉS DE DESFIBRACIÓ	48
FIGURA 44: EQUIP BRABENDER	49
FIGURA 45: COMPÒSIT OBTINGUT.....	50
FIGURA 46: MOLÍ	50
FIGURA 47: MFI INSTRON.....	53
FIGURA 48: EXTRACCIÓ SOXLLET	54
FIGURA 49: EQUIP MORFI COMPACT	54
FIGURA 50: FUNCIÓ ABSORBÀNCIA PER MG GEA	58
FIGURA 51: CORBES CONCENTRACIÓ EXTRACTES DE CLOSCA SENCERA.....	62
FIGURA 52: CORBES CONCENTRACIÓ DE ET2.....	63
FIGURA 53: CORBES CONCENTRACIÓ DE ET18.....	63

FIGURA 54: CORBES CONCENTRACIÓ PT2.....	64
FIGURA 55: CORBES CONCENTRACIÓ PT18.....	64
FIGURA 56: CAPACITAT ANTIOXIDANT PER TIPUS D'EXTRACTE,.....	67
FIGURA 57: PROPIETATS PAPER A RECOBRIR.....	68
FIGURA 58: ANGLE DE CONTACTE [CAPES APLICADES].....	71
FIGURA 59: PERMEABILITAT [N.CAPES].....	73
FIGURA 60: PERMEABILITAT [TIPUS EXTRACCIÓ].....	74
FIGURA 61: RECTES CALIBRATGE TPC.....	75
FIGURA 62: TPC RECOBRIMENT CILINDRE FIX.....	77
FIGURA 63: DPPH RECOBRIMENTS.....	79
FIGURA 64: TPC I DPPH PER TIPOLOGIA DE RECOBRIMENTS.....	80
FIGURA 65: MFI COMPÒSTIS.....	84
FIGURA 66: FERRADURES FESTUC ABANS ELABORACIÓ COMPÒSIT.....	86
FIGURA 67: MORFOLOGIA DESPRÉS DEL COMPOUNDING.....	86
FIGURA 68: TGA VARIACIÓ %MASSA AMB TEMPS.....	87
FIGURA 69: TEMPERATURA AMB 50% PÈRDUA DE MASSA.....	89
FIGURA 70: DESCOMPOSICIÓ TGA PRIMERA FASE.....	90
FIGURA 71: DERIVADA TGA.....	91
FIGURA 72: COST PER CATEGORIA.....	96
FIGURA 73: PLANIFICACIÓ PROJECTE.....	97
FIGURA 74: PLANIFICACIÓ DEL PROJECTE.....	98

Índex de taules

TAULA 1: CONTINGUT DE POLIFENOLS EN CLOSCA I PELL DE FESTUC.....	17
TAULA 2: PROPIETATS DE GASOS APLICATS EN MAP.....	19
TAULA 3: COMPOSICIÓ CLOSQUES.....	31
TAULA 4: COMPOSICIÓ DELS COMPÒSTIS.....	49
TAULA 5: RENDIMENTS EXTRACCIONS.....	56
TAULA 6: PATRONS D'ÀCID GÀL·LIC.....	58
TAULA 7: RESULTATS TPC EXTRACTES.....	59
TAULA 8: RESULTATS DPPH EXTRACTES.....	61
TAULA 9: RESULTATS DPPH C50.....	65
TAULA 10: GRAMATGES RECOBRIMENT.....	68
TAULA 11: EXTRACCIÓ PAPER.....	69
TAULA 12: ANGLE DE CONTACTE AMB AIGUA.....	70
TAULA 13: PERMEABILITAT AL AIRE.....	72
TAULA 14: PATRONS TPC COATING.....	74
TAULA 15: TPC EN PAPER RECOBERT.....	76
TAULA 16: RESULTATS DPPH COATING.....	78
TAULA 17: DENSITAT COMPÒSIT.....	81
TAULA 18: DENSITAT REFORÇ.....	82
TAULA 19: MFI COMPÒSITS.....	83
TAULA 20: MORFOLOGIA FIBRES SENSE TRACTAR.....	85
TAULA 21: MORFOLOGIA FIBRES SEPARADES DEL COMPÒSIT.....	85
TAULA 22: MASSA RESIDUAL TGA.....	88
TAULA 23: PÈRDUA DE PES [T].....	88
TAULA 24: MÀX DERIVADA TGA.....	91
TAULA 25: COSTOS EQUIPS.....	94
TAULA 26: COST MATERIALS I REACTIUS.....	95
TAULA 27: COST MÀ D'OBRA.....	95
TAULA 28: COSTOS TOTALS PROJECTE.....	96

1. Resum

L'explotació agroalimentària de *Pistacia vera*, tant en els processos d'assecat com de manipulació, genera un gran volum de residu de closca de festuc que actualment no es gestiona correctament o s'utilitza per a valoració energètica. L'objectiu d'aquest treball és plantejar i reproduir una ruta de valorització progressiva d'aquest residu. Degut al elevat contingut biològic de les closques, aquestes poden ser valoritzades mitjançant l'obtenció de components amb propietats antioxidants, en aquest cas polifenols. Un cop determinat el poder antioxidant de les closques, s'aprofita l'extracte per a realitzar recobriments de paper i estudiar la viabilitat del seu ús en recobriments alimentaris amb propietats barrera. Per altra banda, el contingut de cel·lulosa i lignina de les closques residuals de l'extracció de polifenols s'aprofita per la elaboració de materials compòsits amb matriu termoplàstica.

Primerament, i amb l'objectiu de determinar l'activitat antioxidant de les closques de festuc, es realitza una extracció amb diversos dissolvents tant orgànics com aquosos, essent aquestes una solució Buffer de pH4 i una dissolució d'etanol aigua al 50%. Un cop finalitzades les extraccions, es determina el rendiment de l'operació. El poder antioxidant es valora amb anàlisis colorimètrics; per una banda, el contingut total de polifenols (TPC per les seves sigles en anglès) amb el mètode de Folin-Ciocalteu i, per altra banda, la prova de DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidracil).

Seguidament, un cop analitzat el contingut de polifenols, els extractes es congelen i liofilitzen, prèviament evaporant una petita fracció de solvent, per tal d'eliminar tota la fase líquida de l'extracte i conservar la màxima fracció de solut. El contingut sòlid resultant de la liofilització s'ha addiciona a una solució de nano-cel·lulosa d'eucaliptus amb una proporció determinada. La nano-cel·lulosa aporta viscositat a la suspensió i augmenta la afinitat amb el paper, fent més fàcil l'aplicació i millorant la cohesió entre el recobriment i el paper. La solució de nano-cel·lulosa, juntament amb l'extractes, es fa servir per a realitzar recobriments de paper.

Per tal d'avaluar els atributs del paper tractat per al seu ús com a recobriment alimentari en envasos d'atmosfera modifica (MAP), s'estudia la permeabilitat al aire i l'angle de contacte amb l'aigua. Per altra banda, es valora la capacitat antioxidant del recobriment de paper mitjançant anàlisis colorimètrics, duent a terme la prova de DPPH i determinant el TPC. En aquest cas, petites fraccions de paper de massa i secció coneguda són sotmeses a una extracció amb etanol-aigua, essent l'extracte l'objecte de les proves colorimètriques. Addicionalment, es calcula el gramatge d'aplicació del recobriment sec.

Paral·lelament, les closques de festuc derivades de les extraccions es conserven i assequen. Com que aquest material és ric en cel·lulosa i té una elevada cristal·linitat, és òptim per a millorar les propietats mecàniques d'un material compòsit. Amb l'objectiu de condicionar les closques per a la mescla de polímers, aquestes es sotmeten a extracció mecànica per tal de reduir-ne la mida de partícula. La ferradura vegetal obtinguda es torna a assecar fins a reduir la seva humitat al màxim, essent aquesta ja apta per a incorporar a matrius termoplàstiques bio-basades.

Posteriorment, les ferradures de festuc es van servir com a reforç per a la producció de materials compòsits, juntament amb HDPE com a matriu plàstica i MAPE com a agent d'acoblament. El compounding es realitza amb les restes de les dos tipologies d'extracció (amb dissolvent Etanol i dissolvent pH4) i s'apliquen diferents concentracions de closca.

A continuació, es fa una caracterització preliminar dels compòsits obtinguts. Es determinat la densitat dels compostos i la densitat de les ferradures, com també el MFI (*Melt flow index*, per les seves sigles en anglès), essent aquests paràmetres necessaris per determinar les condicions òptimes d'extrusió. Per estudiar les propietats de les ferradures després del compounding, s'ha realitzat una extracció de Soxhlet per tal de separar les ferradures de festuc de la matriu plàstica (HDPE). Les fer resultants de l'extracció es caracteritzen morfològicament per tal de conèixer la mida i la distribució d'aquestes. Per altra banda, també es fa un estudi morfològic de les ferradures abans d'addicionar als materials compostos. Això permet comparar les ferradures abans i després de l'extracció i estudiar els canvis que han patit durant el procés d'elaboració degut a les forces mecàniques a les que han estat sotmeses durant el procediment. Per últim, es realitza una termogravimetria per avaluar l'efecte de les ferradures de closca de festuc en l'estabilitat tèrmica del compòsit.

Un dels objectius del present treball era injectar els compòsits elaborats obtenint provetes i estudiar les seves propietats fisico-mecàniques, però, malauradament i per motius tècnics, aquesta part de l'estudi no s'ha pogut realitzar. Això és degut a que la injectora del Parc Científic i Tecnològic, novament adquirida per Lepamap, no compta amb les instal·lacions elèctriques necessàries per al seu correcte funcionament, fent que la previsió de posta en marxa sigui posterior a la data d'entrega del present treball. Aquest estudi queda pendent per a fases futures. De totes maneres, no es preveu una millora de les propietats mecàniques del material degut a la morfologia de les ferradures. Les ferradures de festuc obtingudes tenen poca longitud, fent que les ferradures de fibra puguin generar zones de fàcil trencament dins del material.

2.- Abreviatures i paraules clau

2.1.- Abreviatures

- TPC: Contingut total de Polifenols.
- DPPH: 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
- HDPE: Polietilè d'alta densitat
- F-C: Folin-Ciocalteu
- GEA o GAE: Àcid Gàl·lic ($C_6H_2(OH)_3COOH$)
- CNF: Nanofibres de cel·lulosa
- PT2: Extracció de closques triturades amb dissolvent PH4 durant 2 hores
- PT18: Extracció de closques triturades amb dissolvent PH4 durant 18 hores
- ET2: Extracció de closques triturades amb dissolvent Etanol 50% durant 2 hores
- ET18: Extracció de closques triturades amb dissolvent Etanol 50% durant 18 hores
- PC: Poder calorífic
- HPLC: cromatografia líquida d'alta eficiència.
- TPC: Cromatografia de capa fina.
- S-L: Sòlid líquid
- CX: Carboni en una posició X.
- NC: Nanocel·lulosa
- C.F: Closques de festuc
- C.S: closca sencera.
- C.T: closca triturada
- TGA: Termogravimetria
- Coating: Mescla de polímers

2.2.- Paraules clau

- *Pistacia Vera*
- *Composites*
- *Polyphenols*
- *Active Packaging*
- *Scavenging Systems*
- *Natural Fibers*
- *Circular Economy*

3.- Objectiu

L'objectiu del present treball final de grau és plantejar i desenvolupar un procés de fraccionament de residus de closques de festuc procedents de la seva explotació agroalimentària per la valorització de les diferents fraccions en forma de polifenols, i, del residu de l'extracció, l'aprofitament de la lignina i cel·lulosa per la fabricació de materials compostos amb matriu termoplàstica.

4.- Introducció

4.1.- Cultiu de Festuc

El festuc o *Pistacia Vera* és una espècie pertanyent a la família *Anacardiaceae* amb el seu origen a Àsia Occidental. Aquest fruit es cultiva majoritàriament als Estats Units, Àsia i als països mediterranis. Als anys 90 el seu cultiu a Espanya era mínim, mentre que l'any 2020 ocupava una superfície de 44.240 hectàrees [1]. El terreny idoni pel seu creixement és un sòl franc o una combinació de sorrenc i llinós amb aquest últim. Per altra banda, aquest cultiu suporta temperatures relativament baixes a l'hivern i òptimament requereix entre 400 i 1500 hores de fred ($<7,2^{\circ}\text{C}$) durant l'any. La humitat és un factor clau en el seu cultiu ja que en humitats relatives superiors al 50% l'ambient es propici per al desenvolupament de fongs.

Les condicions anteriorment esmentades fan que la zona cèntrica de la península ibèrica sigui la més òptima per al creixement d'aquest fruit. La comunitat de Castella La Manxa suposa més d'un 82% de la producció total de festuc d'Espanya, seguida de les comunitats d'Andalusia, Extremadura i Castella i Lleò. Les varietats més comunes a Espanya són les *Kerman*, *Larnaka* i *Sirora* sumant entre elles una producció total de 16.725 tones durant la campanya de 2021/22 (MAPA, 2022). La producció mundial, en canvi, va assolir les 525.599 tones durant aquesta mateixa campanya. [2]



Figura 1: Pistacia Vera

Les closques són un sub-producte derivat de l'explotació agro-industrial d'aquest fruit ja que, en la majoria de casos, es comercialitza només la polpa i cal dur a terme processos de separació abans de la seva distribució. Si es suposa que tot el festuc que es comercialitza és separat de la closca abans d'arribar al consumidor final, i sabent que el pes de la closca suposa un 50% del pes total del fruit, suposaria la generació de 8.363 tones anuals de closca a Espanya i unes 262.800 tones anuals a nivell mundial. En les regions en les que predomina aquest cultiu, aquests residus no es gestionen correctament, fent que perjudiqui l'ecologia.

L'aplicació d'aquest residu del cultiu de festuc representa un recurs energètic eficient en processos termoquímics com la combustió [3] o la producció de Syngas [4]. El baix contingut d'humitat i cendres de les closques fan que aquestes siguin òptimes per a valorització energètica ja que presenten un poder calorífic relativament elevat; de 17,47 MJ/Kg, però que segueix essent molt inferior al poder calorífic del gas natural, per exemple, que presenta valors pròxims a 50 MJ/Kg [5]. Per altra banda, aquestes closques es poden tractar com a biomassa per a la generació de gas de síntesi (o Syngas) que pot ser utilitzat com a combustible de baix poder calorífic. El syngas provinent de biomassa de closques de festuc presenta poders calorífics de 7,35MJ/m³ en gasificadors descendents (Sharma & Kaushal, 2020).

Així mateix, la combustió d'aquest residu implica la generació de diòxid de carboni i altres gasos d'efecte hivernacle, tals com diòxids de sofre o diòxids de nitrogen. Per altra banda, el procés d'obtenció de gasos de síntesi presenta un rendiment molt baix i no permet obtenir combustibles amb propietats competents per al mercat. Dins del marc actual de canvi climàtic i economia circular, es presenten solucions més òptimes que la valorització energètica per a donar sortida a aquest residu agrari, com ara l'aprofitament del seu contingut biològic.

4.2.- Obtenció d'antioxidants d'origen natural

Els fenols son compostos que presenten una estructura molecular caracteritzada per la presència d'un o més anells fenòlics, anells amb un nucli aromàtic de benzè substituït per un o més grups hidroxils (OH-) (hidroxibenzens). Estan presents en més del 60% de les espècies vegetals (en les quals han sigut estudiats) i es presenten en més de 8.000 estructures químiques diferents. Solen ser identificables per la pigmentació que atribueixen a alguns fruits i flors com el cacau o el raïm. Es sintetitzen a partir dos processos metabòlics secundaris de les plantes: la via de l'àcid policètid (en plantes superiors) i la via de l'àcid siquimic [6]. Aquesta última ruta permet la biosíntesi d'aminoàcids aromàtics, entre ells la fenilalanina o tirosina, i la síntesi de derivats d'àcids cinàmics, com àcids fenòlics, cumarins o lignans [7]. Per altra banda, la ruta d'àcid policètid dona lloc a la síntesi de quinones i xantones.

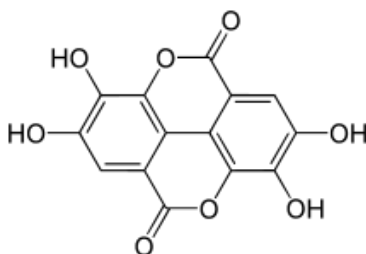


Figura 2: Estructura Polifenol

Les funcions que compleixen aquests compostos en les plantes són principalment de defensa davant d'estímuls lluminosos o hídrics. Per altra banda, també s'han reportat altres funcions com accelerar la pol·linització i coloració per camuflar-se davant d'herbívoros, com també activitat antibacteriana i antifúngica [8]. Es distingeixen diverses classes de fenols en funció del nombre d'anells fenòlics que contenen i els elements estructurals que presenten. Principalment es classifiquen en dos grups principals: els fenols simples i els fenols complexos o polifenols.

Els fenols simples es caracteritzen per contenir un sol grup fenòlic, presentant una estructura de 6 carbonis, que pot tenir associada un o més radicals orgànics, tals com alquens o amines. Dins d'aquesta classificació trobem:

- Fenols simples: amb radicals únicament hidroxils, com catecols o hidroquinones.
- Àcids fenòlics: amb un o més grups carboxílics, dins dels quals es troben:
 - o Àcids hidroxibenzoics: són àcids benzoics amb grups carboxílics enllaçats directament al anell, tals com l'àcid salicílic.
 - o Àcids hidroxicinàmics: contenen un grup carboxílic separat de l'anell per un enllaç de carboni doble, dins d'aquest grup es troben, per exemple, l'àcid ferúlic.
 - o Cumarines: dins d'aquest grup es troba el Scopoletin.

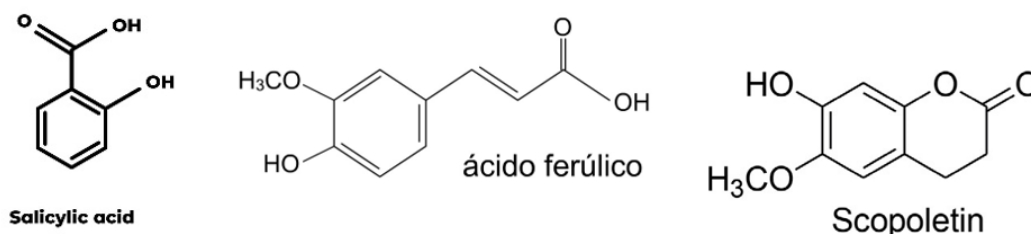


Figura 3: Fenols simples

A diferència dels fenols simples, els polifenols estan constituïts per dos o més anells de fenols. Aquests es representen generalment amb una estructura de 15 carbonis. Dins d'aquest grup es troben les següents classificacions en funció del nombre i posició dels radicals:

- Flavonoides: Els flavonoides són compostos de baix pes molecular constituïts per 2 anells fenils (A i C) lligats per un anell de piran heterocíclic (B). En la majoria de casos es presenten units a glucosa, però també es poden trobar com aglicones [9] i són el grup més

abundant de polifenols. Dins d'aquest mateix grup es troben diverses classificacions en funció de la ubicació de l'anell C; si aquest està unit al C2 de l'anell B pot ser una flavona, flavonol (com la Quercetina), antocianina (com la Cianidina) o flavanona (com la Naringenina). Per altra banda, si l'anell C està unit al C3 del anell B, s'estarà parlant de isoflavones (com la Genisteïna). També poder trobar els calcones que es caracteritzen per tenir una cadena de 3 carbonis entre els anell A i C. Els flavonols es troben majoritàriament en té i vi, mentre que les flavones es troben majoritàriament en verdures com l'api i el julivert. A la Figura 4 es mostra una representació dels principals tipus de flavonoides.

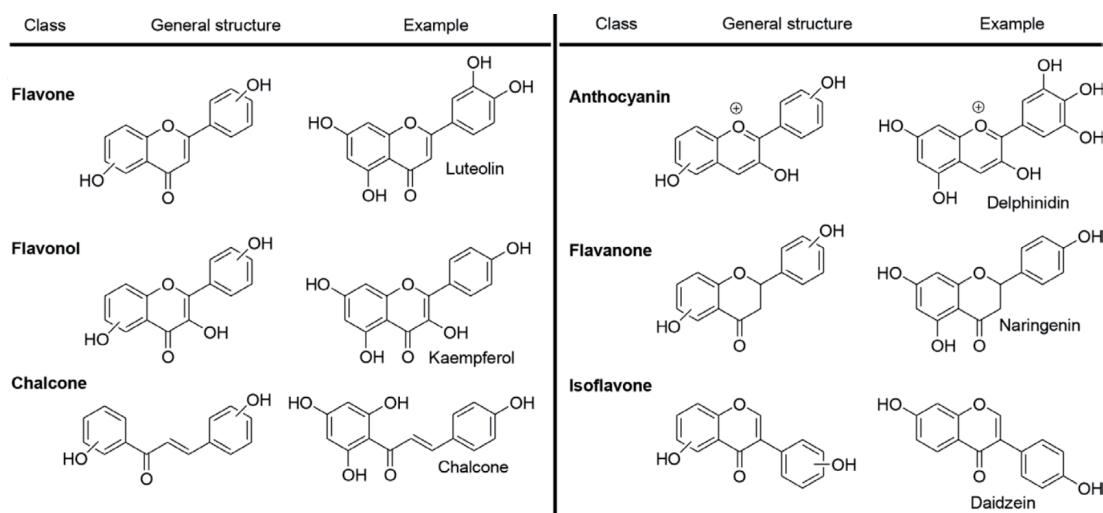


Figura 4: Classificació Flavonoides

- **Tanins:** Els tanins es caracteritzen per aglomerar-se i precipitar proteïnes, aminoàcids o alcaloides i es troben majoritàriament a les escorces d'arbres gimnospermes. Es distingeixen 3 subtipus: els hidrolitzables, els condensats i els complexes. Els hidrolitzables són polímers heterogenis formats per àcids fenòlics, principalment GEA i sucres, i s'hidrolitzen amb presència de bases o àcids febles, donant lloc a carbohidrats i àcids fenòlics. Al centre de l'estructura de tanins hidrolitzables es troben els carbohidrats que estan parcialment o totalment esterificats per grups fenòlics tals com GEA en el cas dels galotanins o àcid el·làgic, en el cas dels el·lagitànins. Els tanins condensats són compostos polimèrics constituïts per unitats de catequina mentre que els complexes són galotanins o elagiotanins units a una unitat de catequina.
- **Lignines:** Les lignines són polímers orgànics reticulats d'alt pes molecular que es caracteritzen per tenir grups de fenols units entre ells per cadenes de carboni. Es tracta

d'un polímer amorf ja que l'acoblament dels radicals és completament aleatori. Es troben majoritàriament en teixits de plantes vasculares, concentrant-se en les parets cel·lulars de fusta i escorces. La seva morfologia fa que aportin rigidesa i duresa als teixits en els que estan presents.

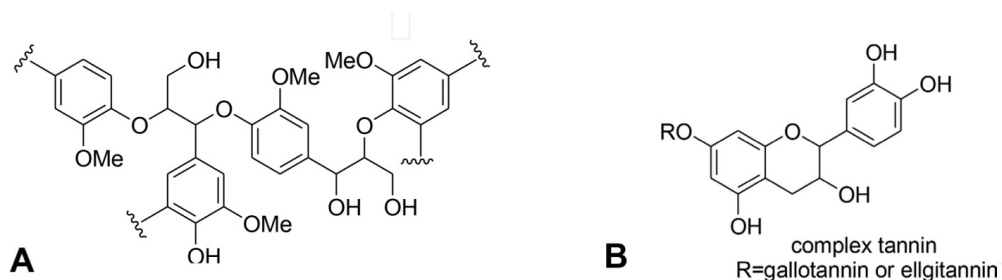


Figura 5: (A) Estructura lignines i (B) Estructura tanins de GEA

La capacitat antioxidant dels polifenols és deguda a la oxidació dels grups fenòlics, aquests poden actuar directament capturant electrons desaparellats de ROS (espècies reactives d'oxigen) com poden ser O_2^- , H_2O_2 o el $HClO$. La capacitat antioxidant d'aquests grups és directament proporcional al nombre de grups hidroxils presents en la seva estructura. La quercetina, miricetina i el kenferol són les espècies que presenten més capacitat antioxidant. Pel que fa als flavonoides, aquests actuen directament com a Buffer i capturen radicals lliures, donant lloc a radicals flavínics, que són espècies més estables perquè presenten els electrons desaparellats més deslocalitzats (Quiñones, 2012). Així mateix, algunes espècies de flavonols, com la quercetina, són capaços de quelar ions metàl·lics de transició com el coure o el ferro [10], prevenint la formació de ROS a partir de la reacció de Fenton. Els polifenols també poden intervenir en processos de desintoxicació cel·lular, incrementant l'activitat d'enzims com superòxid-dismutasa, catalasa, or glutatión-peroxidasa (Arias Sanchez, 2023).

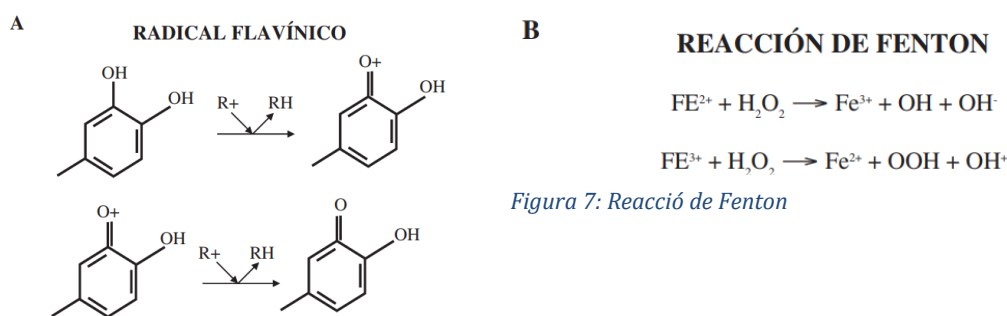


Figura 7: Reacció de Fenton

Figura 6: Formació de radical flavínic

Degut a les propietats anteriorment esmentades, la ingesta d'aquestes espècies presenta molts beneficis per la salut humana. Per una banda, la presència d'espècies reactives d'oxigen en el

cos, que es generen en processos de respiració cel·lular i metabòlics, pot donar lloc a situacions d'estrès oxidatiu, essent perjudicials per cèl·lules, teixits i altres biomolècules com l'ADN [11]. El dany oxidatiu està associat a diverses patologies cròniques com ara inflamació, diabetis, artritis o malalties oncològiques (Halliwell, 1991) [12].

Així mateix, en diversos estudis s'ha establert que l'ús de polifenols pot actuar com a agent neuro-protector en teràpies per a malalties neuro-degeneratives, activant factors neurotròfics que promouen el desenvolupament, conservació i diferenciació de neurones (Arias-Sanchez 2023) [13]. També s'ha comprovat que aquests components presenten nombrosos beneficis per al sistema cardiovascular, ja que tenen propietats vasodilatadores [14] (Perez-Vizcaíno, 2002) i presenten propietats antilipèmiques, reduint la concentració de lípids en el torrent sanguini, com també propietats antiatarogèniques, reduint la generació de coàguls lipídics en arteries [15] (Ruf, 1999). Algunes espècies també han presentat capacitat d'inhibir l'enzim ECA, que potencia l'augment de la pressió arterial [16]. A això cal afegir la propietat anti-trombòtica que presenten els polifenols presents en el cacau (*Theobroma Cacao*) inhibint la formació de coàguls i afavorint el flux sanguini [17].

Igualment, els polifenols han mostrat en diverses investigacions activitat antimicrobiana i antifúngica. En diferents estudis els flavonols han presentat activitat inhibidora de bacteris gram-positius, entre ells *Staphylococcus aureus* i *Lactobacillus acidophilus*, com també gram-negatius, essent alguns d'aquests *Prevotella Oralis* i *Prevotella melaninogenica* [18]. Així mateix, estudis recents han detectat activitat fungicida en grups de flavonols contra espècies com *Microsporum gypseum* i *Trichophyton mentagrophytes* [19], espècies de fongs que provoquen infeccions dermatològiques en pells de mamífers. A més a més, els Elligatannins, una espècie de tanins que es troben en gerds (*Rubus idaeus*) i maduixes (*Fragaria*) han presentat activitat d'inhibició de creixement de bacteris gram-negatius que es troben al aparell digestiu del humans, en concret la *Salmonella*, *Staphylococcus* i *Helicobacter* [20]. L'any 2018 Kim i Chung van estudiar les propietats anti-víriques dels polifenols procedents del suc i les llavors de moreres (*Morus*); algunes de les espècies fenòliques presents en aquest fruit eren l'àcid cafeïc, l'àcid gàl·lic i l'àcid clorogènic i van presentar activitat inhibidora contra varietats víriques de IAV i IBV, evitant la fixació de la superfície viral proteica al receptor cel·lular de la cèl·lula hoste [21].

Les propietats dels polifenols, tant oxidatives, d'agent quelant o antimicrobianes, fan que aquests siguin de gran interès per a usos medicinals o en la indústria alimentària, cosmètica i farmacèutica, com poden ser la fortificació d'aliments o l'obtenció de suplementos. Això ha fet que en els darrers anys s'hagi incrementat la investigació d'aquests compostos en espècies vegetals, inclosos fruits secs com ara el festuc.

En un estudi sobre el contingut de Polifenols en closques i pell de festuc, mitjançant anàlisis de cromatografia líquida (HPLC) es van caracteritzar els principals grups presents d'aquests compostos (Tomaino, 2010). Tant a la pell com a les closques es van trobar grups d'àcid gàl·lic, catequines (flavonoide), eriodictiol-7-O-glucosid (flavanona), naringenin-7-O-neohesperidosid, quercetin3-O-rutinosid (flavonoide) i eriodictiol (flavanona) [22].

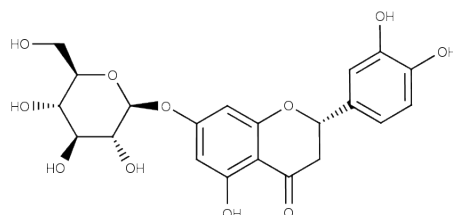


Figura 8: eriodictiol-7-O-glucoside, flavanona present en el festuc

Així mateix, el grups genisteïna 7-O-glucòsid (isoflavonoide), genisteïna (isoflavona), daidzeïna (isoflavona) i apigenina (flavona) només estaven presents en les closques, mentre que el compostos epicatequina (flavonoide), quercetina (flavonoide), naringenina (flavanona), luteolina (flavona) i kaempferol (flavonol) només estaven presents en la pell del festuc. Mitjançant anàlisis HPLC i TLC es va determinar que la major part de l'activitat antioxidant és deguda a l'àcid gàl·lic i catequina.

Taula 1: Contingut de polifenols en closca i pell de festuc

	Seed	Skin
Total flavonoids		
mg CatE/g f.w.a	0,46 ± 0,03	70,27 ± 5,42
Total flavonols		
mg QE/g f.w.b	0,23 ± 0,02	0,99 ± 0,07
Total anthocyanins		
mg Cy-G/g f.w.c	N.D.	4,86 ± 0,27
Proanthocyanidins		
mg Cy/g f.w.d	1,03 ± 0,06	27,56 ± 0,18

Generalment, la pell del festuc presenta més concentració de polifenols que la closca, però cal tenir present que la fracció màssica que representa la pell és insignificant en comparació amb la totalitat del fruit, fent més difícil el seu potencial de valorització. Per consegüent, les varietats de polifenols més abundants en les closques són els flavonoides, flavonols i proantocianidina (flavonoid oligomèric).

Els polifenols caracteritzats en l'estudi anterior fan que les closques residuals de festuc tinguin un gran potencial de valorització per al seu ús en diverses àrees, com l'obtenció de suplement

alimentaris, farmacologia i cosmètica. Dins de les espècies trobades al festuc, cal fer especial menció a la catequina ja que s'ha comprovat que presenta un gran potencial farmacològic degut a les seves propietats antidiabètiques, antihipertensives i antitiroideas, com també d'inhibició de la reabsorció òssia [23]. Cal destacar també el polifenol Eriodictiol ja que presenta propietats càrdio-protectores (Li, 2018), antidiabètiques (Zhang, 2012) i de protecció hepàtica (Xie, 2017) [24].

4.3.- Envasos d'atmosfera modificada per aliments

El creixement exponencial de la població humana suposa, evidentment, l'augment de la demanda d'aliments agropecuaris arreu del món, induint un model ràpida-producció i posant en risc la qualitat i salubritat dels productes consumits per les persones. El creixent nombre de normatives mediambientals associades a la conservació i distribució d'aliments, com ara la cadena de fred, suposen un repte per a la indústria agro-alimentària i els distribuïdors logístics, fent més difícil el compliment de les normatives quan es tracta de productes càrnics o de peix. Per altra banda, la creixent preocupació dels consumidors per a adquirir productes sostenibles, segurs i de qualitat ha fet que factors com l'origen, la tipologia d'envasat o el color del producte siguin aspectes importants a l'hora d'adquirir-los.

Això ha ocasionat que en els últims anys s'hagin desenvolupat noves tecnologies d'envasat d'aliments com els envasos amb atmosfera modificada (MAP's), o *modified atmosphere packing*, per les seves sigles en anglès, com també envasos amb atmosfera controlada (CAP o *Controlled-atmosphere packaging*) o envasos amb atmosfera passiva modificada (EMA o *Equilibrium-modified-atmosphere packaging*). Aquestes tecnologies d'envasat ajuden a allargar la vida útil dels aliments, evitant que es desenvolupin cultius de fongs o bacteris i fent que es redueixi el malbaratament de productes alimentaris. Així mateix, també tenen com a objectiu evitar que els aliments pateixin processos de deterioració, pèrdua de gust i olor, com també canvis en la seva textura o la pèrdua de nutrients, essent aquests els factors que determinen la caducitat del producte.

Els primers MAP es van començar a comercialitzar per primer cop el 1974 a l'empresa francesa SCOPA® i, seguidament, es van estendre al Regne Unit a l'empresa Marks&Spencer® el 1979. Des de llavors, el seu ús ha anat augmentant no només en la conservació de carns, si no que també en aus, peixos, crustacis i verdures, com també productes de fleca o plats preparats.



Figura 9: Diferència de color entre carns per l'ús de MAP

Tal i com indica el seu nom, el principi bàsic de les MAP és la substitució de l'aire que es troba a l'interior del envàs per un altre mescla de gasos amb una composició diferent a la de l'aire normal. Un cop substituïda l'atmosfera interior, l'envàs és tancat amb materials amb propietats barrera a la difusió de gasos. Això implica que l'atmosfera interior pot canviar amb el temps degut a la respiració oxidativa de l'aliment, cosa que no passarà amb els envasos CAP, ja que en aquest cas l'atmosfera interior és controlada i monitoritzada de forma contínua.

La barreja de gasos emprats dependrà de la flora microbiològica capaç de créixer sobre el producte, la sensibilitat del producte a gasos com l'oxigen o diòxid de carboni, com també l'estabilitat del color del producte. Altres factors a considerar són el volum de l'envàs o espai de capçalera (ja que aquest actua com a reservori de CO₂), la temperatura de conservació i el material utilitzat. Normalment es fa ús d'oxigen, diòxid de carboni i nitrogen, cadascun d'aquests gasos presenta efectes diferents sobre el producte a conservar. A la Taula 2 es mostren els principals avantatges i desavantatges de cadascun dels gasos que es poden fer servir en les MAP, com també les seves principals propietats físiques (Meneses, 2008).

Taula 2: Propietats de gasos aplicats en MAP

	N ₂	CO ₂	O ₂
Propietats físiques	Inert, insípid, insoluble	Inert, inodor, lleuger gust àcid, soluble en aigua i lípids	Comburent, insípid i inodor
Avantatges	Desplaçament d'oxigen, inhibició de bacteris d'aerobis, Evita l'oxidació de greixos	Bacteriostàtic, fungistàtic, insecticida	Oxigena carns vermelles, inhibeix anaerobis, manté el metabolisme vegetal.
Inconvenients.	-	Solubilitat en aigua i lípids.	Oxidació de greixos

En el cas de l'oxigen, disminuir la seva concentració en atmosferes de conservació de fruites i verdures aporta beneficis com la disminució del desenvolupament d'espècies fúngiques, reducció de la síntesi de C_2H_4 i components aromàtics, com també la interrupció del metabolisme de sucres, proteïnes i lípids, Així mateix, es fa necessari mantenir una certa concentració d'oxigen ja que en atmosferes molt pobres de O_2 es poden produir processos de maduració anormal, fermentació pròpia o el desenvolupament de danys en la epidermis del vegetal [25]. Això fa que, per a cada cas de conservació particular, s'haurà de determinar la mescla de gasos més òptima.

En el cas dels aliments d'origen animal, l'oxigen juga un paper clau en la conservació de les propietats visuals del producte perquè afecta la concentració de mioglobina; aquesta necessària per a mantenir el color de la carn ja que és responsable de la seva pigmentació vermella. En les carns curades amb nitrogen, com pot ser el pernil, és fa necessària la conservació de la nitrosomioglobina per tal de mantenir el color vermell fosc propi d'aquests productes.

L'oxidació d'aquests pigments càrnics (mioglobina i nitrosomioglobina) ha estat associada a altres reaccions Redox amb la consegüent generació de anions superòxids i altres radicals lliures (Gotoh & Shikama, 1976). A més a més, s'ha trobat que en els envasos amb un contingut d'oxigen superior al 21% es promouen processos oxidatius, entre ells l'oxidació lipídica de la carn [26]. L'oxidació lipídica dona lloc a radicals lliures com a productes intermedis i a aldehids reactius com a producte final; aquests poden interaccionar amb altres components de la carn com ara proteïnes, glúcids, pigments i vitamines, modificant negativament les seves propietats (Mozuraityte, 2016) [27].

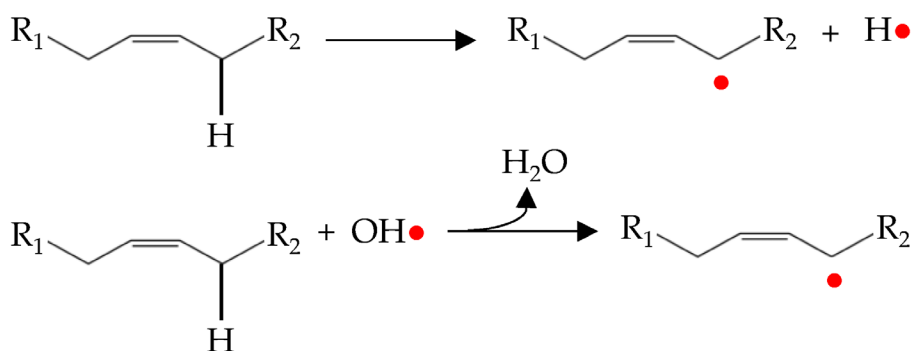


Figura 10: Representació de la iniciació de la oxidació lipídica

Així mateix, el recobriments de l'envàs és un factor clau d'aquesta tecnologia d'envasat ja que és el responsable de la transferència de gasos amb l'exterior. El material utilitzat per al recobriments ha de presentar una elevada permeabilitat a gasos com l'oxigen i el vapor d'aigua, com també una bona resistència mecànica i un comportament hidrofòbic [28]. La protecció contra la llum i els rajos UV també és important ja que alguns processos d'oxidació en els aliments s'inicien amb l'exposició a rajos UV [29].

Les propietats dels plàstics fan que aquests materials siguin els més utilitzats com a material de recobriments [30]; tenen una baixa densitat, resistència al trencament, són fàcils de segellar, tenen altes propietats de permeabilitat i barrera de gasos, presenten durabilitat ambiental i permeten visualitzar el producte. Els plàstics més utilitzats són polietilens de baixa densitat, polietilens d'alta densitat, polipropilens i poliamides [31]. Tanmateix, cal fer menció a l'ús d'alguns bio-polímers basats en polisacàrids (com cel·lulosa o midó) o proteïnes d'origen animal o vegetal per a l'elaboració de films destinats a recobriments alimentari [32]. Un clar exemple són els films elaborats a partir de pullulan-alignat que presenten una alta solubilitat a l'aigua, són termo-segellables i impermeables al oxigen [33]. Un altre exemple són els bio-films elaborats a partir de proteïnes animals (gelatina bovina o proteïnes de soja) [34].

En molts casos, s'ha estudiat aplicar mecanismes de *coating* amb l'objectiu de millorar les propietats barrera del film/paper o incorporar agents actius; aquest procés consisteix en la adició d'una petita capa d'una suspensió determinada sobre una superfície que pot incloure pigments, aglutinants, dispersants, reticulants o abrillantadors òptics. Aquest procés es pot dur a terme mitjançant diverses metodologies, que poden ser per immersió (*dip Coatings*), per contacte amb un cilindre impregnat (*roll Coatings*), o per la caiguda d'una cortina de suspensió (*curtain Coatings*) [35]. Aquesta pràctica està molt estesa en els materials destinats a ús farmacèutic.

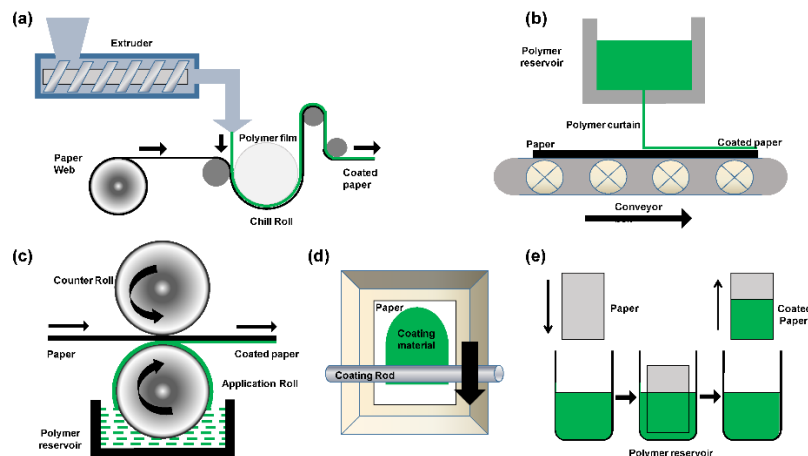


Figura 11: Tecnologies de coating

Durant els últims anys s'ha investigat en gran mesura l'ús de la nanocel·lulosa per al recobriments de films i paper. La nanocel·lulosa és un nanomaterial d'origen natural renovable que presenta propietats interessants com un alt mòdul elàstic, una alta superfície específica, transparència òptica i baixa expansió tèrmica. Les fibres de cel·lulosa contenen regions amorfes i regions cristal·lines, que permeten obtenir nanofibres de cel·lulosa (CNF) i nanocristalls de cel·lulosa (CNC).

La seva obtenció requereix de diverses etapes; la primera és el pretractament de biomassa lignocel·lulòsica per a separar lignina, hemicel·lulosa i altres extractes. El mètode de sulfat és el més utilitzat per a aquesta etapa, tot i que també es poden fer servir solvents orgànics que reaccionen amb les estructures de lignina. Un cop finalitzat el procés de des-lignificació, l'extracció de nanocel·lulosa es pot dur a terme mitjançant diferents mètodes; per tractament mecànic, hidròlisi àcida o enzimàtica o per oxidació de la cel·lulosa. Els tractaments mecànics es poden dur a terme mitjançant homogeneïtzació a alta pressió, micro-fluïdització o per ús d'ultrasons d'alta intensitat (HIU). Pel que fa als tractaments químics, la hidròlisi àcida permet el trencament dels enllaços 1-4 glicosídics que uneixen les cadenes de cel·lulosa, permetent la separació de nano-cristalls. Els àcids que es fan servir en aquest procés són normalment l'àcid sulfúric, l'hidrocloàric i el maleic. La hidròlisi enzimàtica, en canvi, es realitza amb cel·lulases, un grup d'enzims que tradicionalment es divideixen en endoglucanases, exoglucanases i cel·lobiohidrolases, mentre que la combinació de les tres tipologies d'enzims s'utilitza habitualment per descompondre la cel·lulosa en glucosa. Per últim, l'obtenció mitjançant oxidació es pot dur a terme utilitzant agents oxidants com el 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxyl (TEMPO) o phthalimida-N-oxyl (PINO) [36].

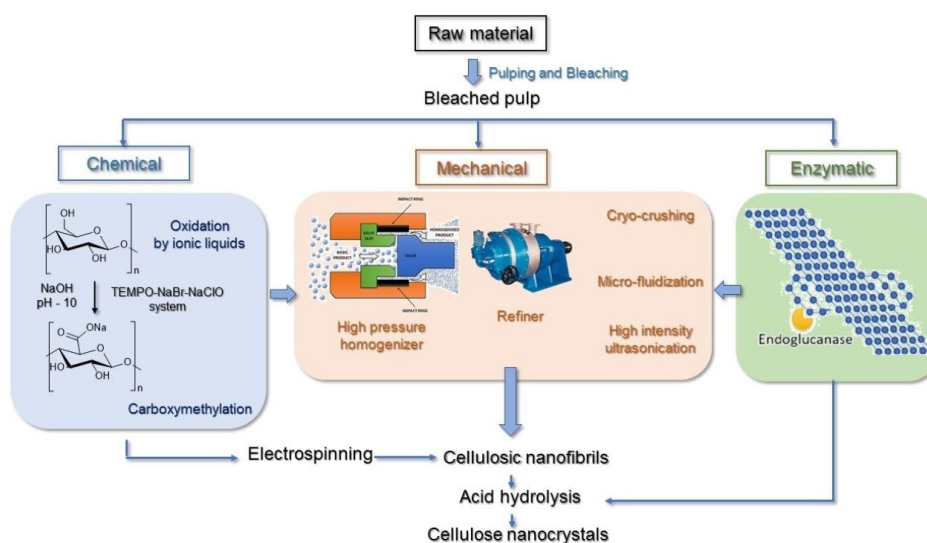


Figura 12: Obtenció de Nanocel·lulosa

El recobriments de pel·lícules de plàstic convencionals amb nano-cel·lulosa té un gran potencial per al desenvolupament de nous materials d'embalatge i la millora de les propietats barrera, però presenta com a principal inconvenient la falta d'adhesió dels hidròfils de cel·lulosa als substrats plàstics hidròfobs [37] (Li, 2015). Això fa que, per motius d'afinitat, el recobriments de nanocel·lulosa presenti una millor adhesió sobre paper. Així mateix, el paper presenta molts inconvenients, entre ells unes pobres propietats barrera contra vapor d'aigua i oxigen, porositat, no és segellable amb calor i no es pot utilitzar per protegir els aliments durant llargs períodes de temps (Ramos, 2015). Tot i així, el seu tractament amb nanocel·lulosa millora aquestes propietats presentant quatre avantatges principals; aporta espessor al paper, estabilitza la dispersió, omple els porus presents en la superfície i actua com a agent aglutinant (Mazega, 2022). Per altra banda, l'aplicació de CNF disminueix la capacitat d'absorció d'oli del paper i millora la resistència a la transferència d'aire [38].

Es poden distingir tres tipologies d'envasament pel que fa a les MAP; l'envasament passiu, l'envasament actiu i, per últim, l'envasament intel·ligent. L'envasament passiu fa referència a la simple substitució dels gasos de dins de l'envàs, mentre que els envasaments intel·ligents estan dotats de tecnologies que permeten conèixer l'estat de l'atmosfera de l'envàs a temps real.

Els envasaments actius, en canvi, es caracteritzen per afegir components específics a l'envàs amb l'objectiu de prolongar les seves qualitats i allargar-ne la caducitat. Els components afegits poden ser agents químics o bioactius i, depenent de la seguretat alimentària del component, es poden introduir a l'envàs dins d'un sobre/cartutx, ruixar directament sobre l'aliment, o ser aplicats en una capa sobre el film/paper utilitzat com a recobriments. A continuació es descriuen els principals agents utilitzats en envasaments actius, que també es

poden observar a la Figura 13. [39]

- Absorbidors d'humitat: La presència d'aigua dins del compartiment promou el desenvolupament de bacteris i fongs, per això s'addicionen agents que permeten reduir el contingut d'aigua dins de l'envàs. Alguns dels agents que més es fan servir són polímers super-absorbents disposats entre dues capes amb micro-porus. No s'apliquen directament sobre el producte i solen estar dins de cartutxos.
- Absorbidors de O₂: l'oxigen és, evidentment, el responsable dels processos d'oxidació del producte, com també la proliferació de bacteris aerobis. Els mecanismes d'absorció d'oxigen són principalment la oxidació de ferro en pols i la oxidació d'àcid ascòrbic, com també el catecol o combinacions de ferro i etanol o zeolita (Singh, 2011) [40].
- Absorbidors de CO₂: Redueixen la concentració de diòxid de carboni generada a partir de la respiració de productes vegetals.
- Alliberadors de CO₂: Emeten petites concentracions de diòxid de carboni. La presència d'aquest component té un efecte negatiu sobre el creixement de microbis, cosa que ajuda a disminuir el desenvolupament de fongs i bacteris. Els mecanismes d'aquest agent és l'absorció de partícules d'aigua procedents del producte per la posterior reacció amb àcid cítric i bicarbonat sòdic, que resulta en la generació de CO₂.
- Alliberadors d'etanol: L'etanol és capaç desnaturalitzar les proteïnes de microorganismes, fent que sigui efectiu contra el creixement de fongs microbianes. Un clar exemple d'aquest sistema és l'ús d'alliberadors d'etanol comercials (*Ethicap*®) en la conservació de productes de fleca pre-congelats, inhibint el creixement de *Bacillus spp*[41]. En molts casos de la indústria alimentària s'apliquen dins de sobres, afegint altres aromes per camuflar l'olor a alcohol etílic. Els estudis realitzats per Smith et al. (1990) han demostrat la generació de vapor d'etanol és eficaç per controlar deu espècies de fongs diferents, incloses espècies *Aspergillus* i *Penicillium*
- Absorbidors d'etilè. L'etilè és un hidrocarbur insaturat volàtil que actua com a hormona vegetal, essent responsable del procés de maduració, latència i floració de la majoria de verdures i hortalisses. La baixa concentració necessària per desencadenar aquestes activitats fisiològiques valida que la reducció de l'etilè en una atmosfera tancada pot ajudar a la durabilitat post-collita dels productes frescos (Bailén, 2006), desaccelerant la maduració d'aquests. Alguns dels elements que es fan servir són els òxids de metall, l'òxid de titani, el carbó activat o permanganat potàssic [42].

- Agents antioxidants: eviten el desenvolupament de processos oxidatius, es fan servir diferents tipus d'antioxidants com vitamines, polifenols, extracte de plantes o olis essencials. Aquest tipus d'agents es poden aplicar via suspensions de recobriment sobre films i papers amb els quals serà envasat el producte, arribant al producte mitjançant un procés de difusió.
- Agents antimicrobians: la seva funció és inhibir el creixement de flors microbianes, alguns dels agents que es fan servir són olis essencials, el quitosan, la lactoferrina o alguns metalls.
- Agents antifúngics: eviten el desenvolupament de fongs afegint components actius que inhibeixen el seu creixement.

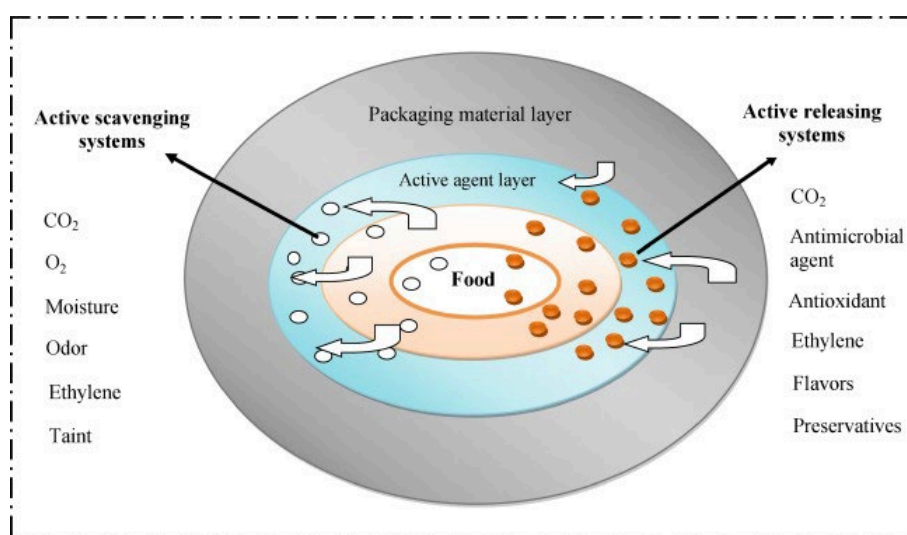


Figura 13: Esquema de les tecnologies d'envasat actiu

En els recobriments actius amb propietats antioxidants es poden aplicar tant antioxidants sintètics com d'origen natural i tenen com a principal funció prevenir els processos d'oxidació lipídica (típics en productes càrnics), així com retardar el desenvolupament de mals gustos i millorar l'estabilitat del color. Els antioxidants primaris eliminen els radicals lliures donant electrons o ions d'hidrogen, mentre els catalitzadors d'oxidació es desactiven o són quelats per antioxidants secundaris (Labuza, 1971) [43]. Un exemple d'aquest tipus d'envasat actiu és l'addició de thymol, carvacrol i eugenol (grups fenòlics d'origen vegetal) a films de LLDPE (polietilè lineal de baixa densitat), presentant millores en les propietats hidròfobes i demostrant la capacitat d'inhibició d'oxidació lipídica en la conservació de vedella a baixes temperatures (Park, 2012) [44].

Per altra banda, l'ús de recobriments amb propietats antimicrobianes en envasats alimentaris és una de les tecnologies d'envasat actiu més importants per millorar la salubritat dels productes, ja que inhibeixen el creixement de flores bacterianes que perjudiquen les propietats de l'aliment i no son aptes pel consum humà. En un estudi es va determinar que el recobriment de films amb cinnamaldehyd extret de canyella (grup fenil-propanoide) va presentar activitat d'inhibició contra *Esterichia Coli* (Makwana, 2014) [45]. Addicionalment, en un estudi es va determinar que l'aplicació de recobriment de paper amb una suspensió de nano-cel·lulosa i un agent antibacterià (quitosan) van augmentar la resistència del paper al desenvolupament de diferents microorganismes, entre ells *Bacillus cereus* i *Pseudomonas aeruginosa* (El-Shamahy, 2017). Així mateix, l'aplicació de NC va augmentar la seva permeabilitat a l'aire [46].

Les propietats atribuïdes als polifenols esmentades en apartats anteriors, entre elles propietats antioxidants, antifúngiques, antibacterianes i, fins i tot, antivíriques, fan que aquests components tinguin un gran potencial en l'ús de recobriments per a envasats actius en atmosferes modificades. Això indica que els extractes de les closques de festuc es podrien valoritzar com a potencials agents antioxidants i antifúngics en suspensions de recobriment de paper, juntament amb nanofibres de cel·lulosa per tal de millorar l'afinitat amb el paper. Un clar exemple d'aquest potencial es la incorporació de querectina (un polifenol) a un film de polietilè d'alta densitat, on es va determinar que l'adició d'aquest component no afectava les propietats tèrmiques i de barrera del film mentre que la difusió del antioxidant seguia la llei de Fick, indicant que aquests recobriments son òptims per al seu ús en *Active Packaging* [47].

Tanmateix, els films d'origen polisacàrid fortificats amb extractes de polifenols tenen un bon grau de biodegradació interaccionant amb els bacteris que es troben al sòl (Ceballos 2020). Per exemple, els films preparats a partir de polisacàrids procedents de *T. Fuciformis* i recoberts amb suspensions d'extracte de closca de cacauet (*Arachis hypogaea*) han presentat temps de descomposició completa inferiors a 50 dies (Ju & Song, 2020) [48]. A més a més, els films preparats a partir de midó i recoberts amb extracte de mate (*Ilex paraguariensis*) presenten temps de descomposició inferiors a 10 setmanes (Ceballos, 2020) [49]. Amb això es pot dir que la combinació de recobriments d'extractes polifenòlics en nano-cel·lulosa amb paper o films bio-basats és una alternativa sostenible al ús de plàstics convencionals per a la conservació d'aliments.

4.4.- Materials Compòsits

La progressiva deterioració del medi ambient i el canvi climàtic fa que l'ús de recursos no renovables sigui cada cop més qüestionat. A part de la generació de gasos d'efecte hivernacle i l'escalfament global, l'abocament de materials no biodegradables, com ara plàstics, als oceans i superfície de la terra suposa una de les principals problemàtiques associades al canvi climàtic. Això ha fet que en els darrers anys s'hagin desenvolupat noves alternatives que puguin substituir l'ús de materials plàstics i, a la vegada, presentin propietats i una capacitat d'industrialització competents. Entre les alternatives biodegradables que pretenen substituir l'explotació de plàstics es troben els materials compòsits bio-basats.

Els materials compòsits són materials que s'obtenen a partir de la combinació de dos o més components, amb l'objectiu de millorar les propietats del nou material. La mescla obtinguda és una mescla heterogènia, en la qual es poden diferenciar les diferents fases utilitzades. Els dos components principals d'aquests materials són la matriu i el reforç.

La matriu és la fase que aporta continuïtat a la mescla i sol estar en major proporció que la resta de components. Aquesta fase aporta estabilitat i aïlla les fibres de reforç de l'exterior. Per altra banda, també manté les fibres unides i amortitza les tensions que generen. Existeixen diferents tipus de matrius, entre els quals es troben les polimèriques, les metàl·liques i les ceràmiques.

Les polimèriques o orgàniques, tal com indica el seu nom, estan constituïdes per materials polímers. Això fa que presentin una resistència mecànica pobre i una densitat relativament baixa. El seu ús és òptim per a materials que estan exposats a humitat o esforços de tracció o flexió ja que presenten resistència a la corrosió i una alta tenacitat. Dins de les matrius polimèriques es poden trobar diversos subgrups, entre ells les matrius termoplàstiques, caracteritzades per presentar punts de fusió relativament baixos, tornant-se fàcilment deformables i flexibles quan augmenta la seva temperatura. Això fa que les seves propietats variïn en funció de la temperatura a la que es troben. Les molècules d'aquests matrius presenten forces d'unió dèbils; com ara forces de Van de Waals (polietilè), forces dipol-dipol o anells aromàtics (poliestirè). Les seves propietats poden variar gradualment si són sotmesos a temperatura molts cops degut al historial tèrmic que puguin adoptar.



Figura 14: Polietilè

Dins de les matrius polimèriques també estan les termoestables, que, a diferència de les anteriors, no es tornen flexibles o deformables a altes temperatures i presenten millors propietats que les anteriors. Això és perquè els seus polímers estan units per enllaços covalents formant una estructura tridimensional, fent que quan són sotmesos a altes temperatures les cadenes es compactin i el material es torni més resistent.

Per últim, estan les matrius polimèriques elastiomèriques que estan formades per resines i presenten una alta elasticitat. Els elastòmers tenen un pes molecular elevat, una estructura amorfa i forces intermoleculares febles. La seva temperatura de transició vítria (T_g) és considerablement inferior a la temperatura ambient; per tant, a temperatura ambient fan possibles moviments segmentaris, fent-los suaus i flexibles (Dubey, 2017) [50]. Alguns exemples d'aquestes matrius són el cautxú natural o el polibutadiè.

Existeixen varis components polímers bio-basats que es poden emprar com a matrius polimèriques, substituint l'ús convencional de plàstics d'origen fòssil i fent possible l'obtenció de compòsits més sostenibles. Entre ells estan l'àcid poli-làctic (PLA), que s'obté per condensació de l'àcid làctic provinents de midons vegetals; el polihidroxialcanoat (PHA), que es pot obtenir mitjançant la fermentació de sucres o lípids; i el midó termoplàstic (TPS), obtingut a partir de tractaments termomecànics del midó [51]. Així mateix, els bio-polímers ofereixen oportunitat de reduir els recursos fòssils necessaris per produir els 21 milions de tones de plàstic consumides anualment per a envasos i béns no duradors, així com desviar els 16,7 milions de tones de plàstic residus que entren als abocadors (Hottle, 2013).

La fabricació de compòsits amb matriu polimèrica es pot dur a terme mitjançant diversos procediments; entre els quals està el moldeig manual, el moldeig automàtic, el moldeig per infusió, el RIM (*resin transfer molding*) i l'enrotllament per filament.

Altres tipus de matrius són les metàl·liques, que presenten bones propietats de rigidesa, resistència i tenacitat degut a la naturalesa dels enllaços metàl·lics formats entre els àtoms del material. Les seves propietats no es veuen deteriorades a altes temperatures però tenen una densitat molt elevada, fent que el compòsit resultant tingui un pes elevat. Els compòsits amb aquestes matrius es solen fabricar per metal·lúrgia de pols.

Per últim trobem les matrius ceràmiques. Aquestes presenten una bona resistència a esforços de compressió i a temperatures elevades, però tenen una resistència a la tracció molt baixa. Degut a la naturalesa dels enllaços iònics en estat sòlid, aquestes matrius tenen conductivitats tèrmiques i elèctriques molt baixes.

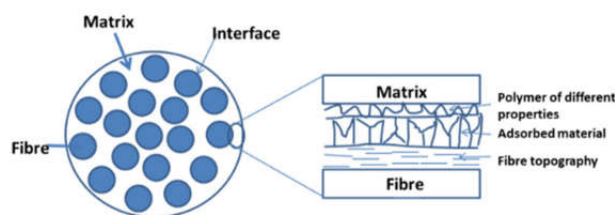


Figura 15: Representació de les parts d'un compost.

La fase que uneix la matriu amb el reforç o càrrega s'anomena interfase o fase intermèdia i presenta propietats semblants a les dues fases. Aquesta és necessària perquè el compost tingui cohesió i no es separin els diferents components aplicats. Tanmateix, la transmissió de les càrregues d'esforç aplicades al material s'efectua a través de la interfase. El mecanisme d'unió entre la matriu i el reforç pot ser per unió mecànica (quan el reforç té una superfície rugosa), per reacció química (en les quals es genera un tercer component) i per mullat (quan la matriu i el reforç són solubles). Per tal de facilitar la adhesió entre la fibra i el reforç es fa necessari afegir agents d'acoblament, com pot ser l'acetat de vinil.

El tercer component principal dels materials composts, després de la matriu i la interfase, és el reforç o càrrega. Té com a principal funció aportar rigidesa i resistència a la mescla ja que els materials emprats presenten mòduls d'elasticitat elevats. Si el reforç aplicat presenta una morfologia de partícula o ferradures, en les quals la relació longitud-diàmetre de fibra és molt baixa, s'estarà parlant de reforços discontinus. En aquest tipus de reforç els esforços es distribueixen de forma equitativa en totes les direccions, fent que no s'aprofiti adequadament la rigidesa aportada la càrrega.

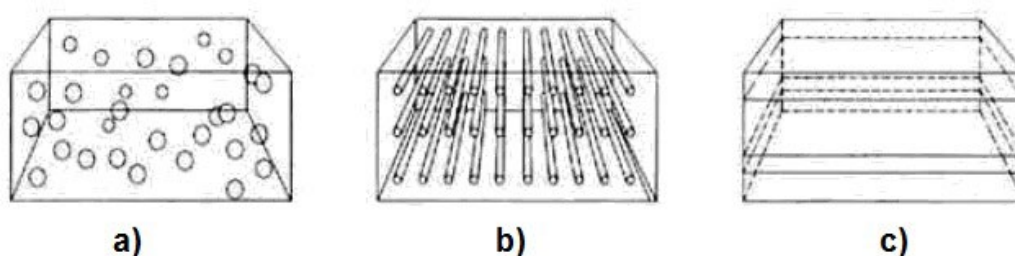


Figura 16: a) reforç discontinu, b) reforç continu de fibres, c) reforç continu de làmines

En canvi, quan les fibres aplicades presenten relacions de longitud per secció altes (com pot ser el cas de teixits filosos o làmines), s'estarà parlant de reforços continus. La distribució de les fibres aplicades determinarà la resistència que tindrà el material en diferents direccions; si les fibres es troben desordenades, el material tindrà les mateixes propietats de resistència en totes les direccions. Dins d'aquest tipus trobes les fibres de vidre, formades per diòxid de silici i caracteritzades per tenir una alta resistència a la tracció. En canvi, si les fibres estan ordenades

i es troben paral·leles unes amb les altres, la carrega només aportarà resistència en la direcció de la fibra, mentre que els esforços en la resta de direccions seran absorbits per la matriu. Dins d'aquest tipus estan les fibres de carboni, que presenten una densitat relativament baixa i permeten obtenir compòsits resistents i lleugers.

Les fibres d'origen natural, com poden ser les fibres vegetals, animals o procedents de processos geològics, també poden ser emprades com a reforç en l'elaboració de materials compostos. Un dels avantatges que presenten aquestes fibres és que tenen una densitat baixa, cosa que permet obtenir materials compostos lleugers. A més a més, són econòmics, fàcils d'obtenir i presenten un bon grau d'aïllament tèrmic i acústic. Tot i això, solen presentar propietats mecàniques relativament pobres en comparació amb altres tipus de fibres. Les fibres vegetals de jute o ortiga, per exemple, tenen mòduls de Young propers a 35GPa [52], que és un valor relativament baix comparat amb el mòdul d'elasticitat de la fibra de vidre (73GPa) per exemple (Desai, 2023). Tot i això, es poden aplicar en materials que no exigeixin grans resistències mecàniques, essent aquesta una alternativa més sostenible i bio-disponible que altres tipus de fibres.

Les fibres vegetals estan constituïdes principalment per cel·lulosa i lignocel·lulosa. La cel·lulosa és un homopolisacàrid que està format per monòmer β -glucosa. Té una estructura lineal i la seva estructura química permet establir molts enllaços d'hidrogen entre cadenes, cosa que els conferirà altes propietats mecàniques. El resultat es converteix en una forta unió entre cadenes i, com a conseqüència, una molècula no soluble en aigua. La lignina, en canvi, està formada per components tant aromàtics com alifàtics resultants de la unió entre diferents àcids i alcohols fenil-propílics, donant lloc a un polímer amorf. Fa una funció de protecció en plantes, mantenint també les fibres de cel·lulosa unides per a protegir la cèl·lula de l'atac d'altres microorganismes. El contingut de lignina també està fortament relacionat amb la rigidesa del reforç. (Bayer, 2017) [53].

Un clar exemple de l'ús de fibres de cel·lulosa com a reforç és l'elaboració de compòsits amb matrius de polietilè bio-basat (Bio-Pe) mitjançant fibres de cel·lulosa obtingudes a partir de la planta de colze (*Brassica Napus*). En aquest estudi es va comprovar que les fibres van augmentar les propietats mecàniques del material, amb un augment del 141% pel que fa resistència la tensió i un 128% en resistència a la flexió (Aguado, 2022) [54]. Un altre clar exemple és l'ús de fibres vegetals de cel·lulosa és l'obtenció de WPC, o *wood plàstic composite*, per les seves sigles en anglès.

En diversos estudis s'ha establert que les closques de festuc tenen un alt contingut de cel·lulosa i lignina [55], com també una petita porció de lignocel·lulosa. A la Taula 3 es representa la

composició química d'aquest material. El seu contingut en aquests components fa que també tinguin un potencial ús com a reforç vegetals en la elaboració de materials compostis.

Taula 3: Composició closques

	Composició (wt%)
Cel·lulosa	42,00
Lignina	13,50
Lignocel·lulosa	3,11
Cendres	1,26
Altres	0,18

En un estudi en el que es van aplicar closques de festuc a escala microscòpica com a reforç en compostis de matrius termoplàstiques de polièster, es va determinar que l'addició de CF millorava la resistència del material fins a concentracions del 10% de fibra, i afectava altres propietats mecàniques a concentracions més altes (Alsaadi, 2017) [55].

4.5.- Valorització Progressiva

Amb els apartats vistos anteriorment, en els quals s'esmenten les bases teòriques de les metodologies emprades i les possibles vies de valorització de les closques de festuc justificades pel seu contingut biològic i propietats físiques, es pot plantejar una ruta de valorització progressiva com la que es pot observar a la Figura 17. L'esquema plantejat permet obtenir tres productes d'alt valor afegit diferents; components polifenòlics per a usos alimentaris i farmacèutics, recobriment de paper actiu per a ús alimentari i, per últim, compostos bio-basats, tot partint d'un mateix producte que són les closques de festuc.

La primera etapa de la valorització és l'obtenció de grups fenòlics: aquest procés es pot dur a terme mitjançant extraccions sòlid líquid amb solvent. En diversos estudis en els quals s'han dut a terme extraccions de closques de festuc, els solvents utilitzats solen ser propanol, metanol [56] (Saitta, 2014), etanol-aigua o solucions Buffer de PH4 (Cardullo, 2021).

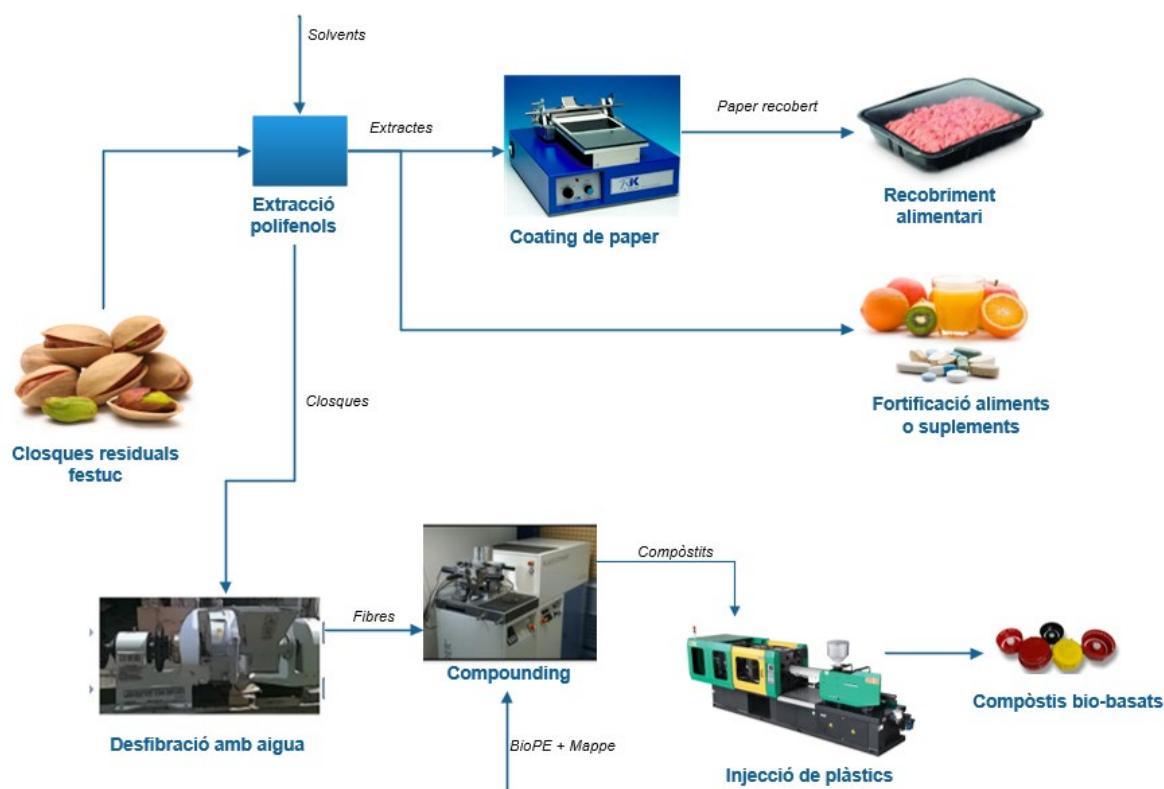


Figura 17: Ruta Valorització

La segona etapa és l'aprofitament dels polifenols. Els extractes obtinguts poden ser útils per a diverses aplicacions en la indústria farmacològica o alimentària. En diversos estudis s'ha investigat el micro-encapsulament i nano-encapsulament de grups polifenòlics mitjançant proteïnes o quitosan [57] (Milinčić, 2019). La nano-tecnologia d'encapsulament permet l'aïllament i conservació de components inestables o fàcilment degradables, com poden ser els principis actius. En un estudi sobre les nanopartícules de polifenols presents en les peles de magrana (*Punica granatum*), es va trobar que la seva incorporació a carns vermelles va presentar propietats tant antioxidants com antimicrobianes i va millorar les seves propietats de conservació i característiques de cocció (Morsy, 2018) [58]. Cal dir que aquesta ruta de valorització no està contemplada dins de l'estudi; només es contempla el procés d'extracció de grups fenòlics, mentre que la seva addició a aliments o fàrmacs no entra dins de l'abast del present projecte.

Paral·lelament a la segona etapa, els polifenols obtinguts també poden ser aplicats en envasos alimentaris, gràcies a les seves propietats antioxidants, antimicrobianes i antifúngiques esmentades en apartats anteriors. El seu potencial d'inhibició de radicals lliures es pot introduir mitjançant el recobriments del paper amb una suspensió d'extractes liofilitzats juntament amb fibres de nano-cel·lulosa, necessària per omplir els porus del paper i aportar afinitat, mitjançant un procediment de *Roll-coating* (aplicació amb cilindre en moviment).

D'aquesta manera, s'aconsegueix un paper que pot actuar com a agent de conservació actiu en envasats alimentaris, mitjançant la difusió dels grups polifenòlics al producte. La valoració de la capacitat antioxidant també es pot dur a terme mitjançant anàlisis colorimètric, mentre que la valoració de les propietats antimicrobianes no entra dins de l'abast del següent estudi.

L'última via de valorització és l'explotació dels residus de closa procedents de la primera etapa (extracció). Les extraccions sòlid líquid de closques de festuc solen presentar rendiments del 2% (g d'extracte per 100g de closca) (Cardullo et al, 2021). Això vol dir que, després de les extraccions, es conserva quasi la totalitat de les closques emprades. Contemplant tot el volum de closques residuals que es generen anualment al territori espanyol, i suposant que totes aquestes han sigut sotmeses a extracció S-L, encara es disposaria de 16.390 tones de residu sense gestionar, que poden ser aprofitat en l'elaboració de materials de valor afegit.

Aquesta última via d'aprofitament de les closques es subdivideix en tres parts principals; l'obtenció de ferradures mitjançant un procés mecànic de desfibració, l'obtenció de compòsits, i, per últim, l'ús dels compòsits per a l'obtenció de peces comercialitzables mitjançant un procés d'injecció. La matriu del compòsit a obtenir serà de tipus termoplàstica i bio-basada, mentre que el reforç serà de tipus discontinu a conseqüència de la naturalesa morfològica de les ferradures de closca i el procés de compounding utilitzat. Degut a impediments tècnics, tal i com s'ha descrit a l'apartat de Resum, el procés d'injecció de plàstics no s'ha pogut dur a terme, però, mitjançant estudis preliminars de les propietats dels compòsits (MFI i densitat), s'ha valorat la viabilitat de la injecció d'aquests compòsits i la seva estabilitat tèrmica després del reforç.

La part experimental duta a terme en el present treball, que serà descrita en el següent apartat de *Materials i Mètodes* pretén reproduir la ruta de valorització progressiva descrita anteriorment, amb la posterior discussió dels resultats i la viabilitat dels processos plantejats.

5.- Materials i Mètodes

5.1.- Preparació i tractament

El festuc (*Pistacia Vera*) va ser proveït per part de l'empresa Frit Ravich ®. Les cloques de festuc van ser separades de la polpa i altres residus contingents per a ser posteriorment triturades, obtenint una mida de partícula de 5mm. La mida de partícula s'ha obtingut utilitzant un peu de rei. També s'ha determinat la humitat relativa de les closques de festuc mitjançant un analitzador d'humitat model IR5 de la casa Denver®.



Figura 18: Closques senceres



Figura 19: Closques triturades

5.2.- Extracció Sòlid-Líquid

5.2.1.- Preparació dels extractes

S'han realitzat extraccions sòlid-líquid de les cloques de festuc seques, tant triturades com senceres (fase portadora) amb l'objectiu d'obtenir polifenols. S'han fet servir dos dissolvents diferents; Etanol-Aigua al 50% w/w i una solució Buffer amb pH 4, obtinguda a partir d'àcid acètic glacial CH_3COOH i acetat de sodi $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$. L'àcid acètic glacial i acetat de sodi s'han comprat de la casa Scharlab ® (Sentmenat, Barcelona). La proporció de la lixiviació ha sigut de 0,1g/ml de closca per volum de dissolvent, realitzant aquesta a temperatura ambient (22 °C) i amb una agitació de 700rpm en vasos de precipitats de 50ml sobre plaques calefactores de la casa VELP Scientifica®, coberts amb Parafilm per evitar l'arrosseigament de polifenols.



Figura 20: Extraccions

El temps d'extracció ha sigut de 2+18 hores, substituït el dissolvent i mantenint la matriu sòlida durant el canvi d'etapa i conservant cada extracte per separat. Les closques restants (refinat) han sigut conservades per al seu posterior reaprofitament. A la Figura 21 es mostra un esquema de la operació d'extracció de polifenols.

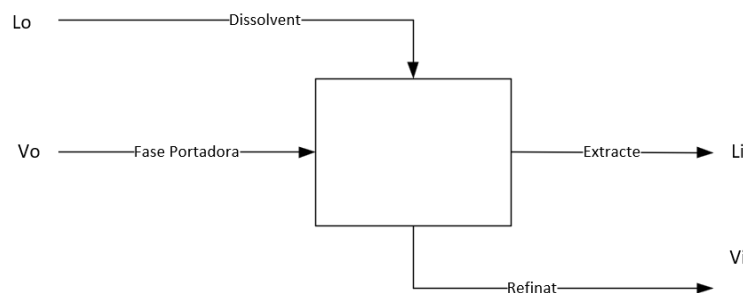


Figura 21: Operació extracció

El extractes resultants van ser assecats en una incubadora durant 72 hores a una temperatura de 70 graus centígrads per tal d'evaporar el contingut líquid de la mostra. S'ha obtingut el rendiment de l'extracció determinant el pes del residu sòlid posterior a l'evaporació de líquid dels extractes. Seguint el balanç màssic mostrat a continuació:

$$L_o + V_o = L_i + V_i \tag{1}$$

$$V_o \cdot X_{so} + L_o \cdot Y_{so} = V_i \cdot X_{si} + L_i \cdot Y_{si} \tag{2}$$

On:

L_o és el cabal màssic del dissolvent

L_i és el cabal màssic de l'extracte

V_o és el cabal màssic de l'alimentació

V_i és el cabal màssic del refinat

Y_j és la fracció màssica del component j en l'extracte o dissolvent inicial

X_j és la fracció màssica del component j en el refinat o aliment inicial.

S'obté que el rendiment de la extracció és igual a:

$$\eta(\%) = \frac{\text{Solut extret}}{\text{Solut inicial}} \cdot 100 = \frac{V_o \cdot X_{jo} - V_i \cdot X_{ji}}{V_o \cdot X_{jo}} \cdot 100 = \frac{L_i \cdot Y_{ji}}{V_o \cdot X_{jo}} \quad (3)$$

5.2.2.-Anàlisi colorimètric TPC

Un cop assecat l'extracte, s'ha diluït amb aigua destil·lada fins a obtenir una solució de 10mg/ml, solució que s'ha emprat per a determinar el contingut total de polifenols (TPC, per les seves sigles en anglès) i DPPH. Abans de les proves, les solucions s'han conservat aïllades de la llum per tal d'evitar la oxidació dels polifenols.

Per a la determinació del TPC s'ha emprat el mètode de Folin-Ciocalteu. El reactiu de F-C es va desenvolupar els anys 20 del segle XX per mesurar el contingut de tirosina dels aliments. Està constituït per una mescla de molibdat de sodi, tungstat de sodi i altres reactius. Quan reacciona amb fenols, adquireix una tonalitat blava que s'absorbeix a longituds d'ona de 765nm.

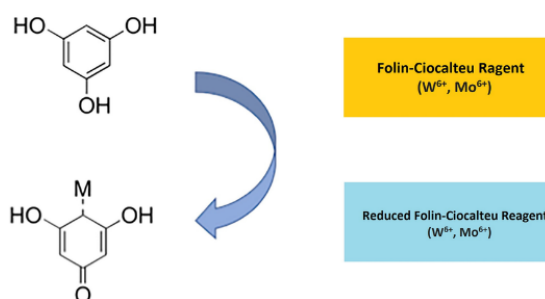


Figura 22: Reacció F-C

S'ha elaborat una solució d'àcid gàl·lic $C_6H_2(OH)_3COOH$ comprada de *Sigma Aldrich*® (Missuri, EUA) amb una concentració de 0,1mg/mL en aigua, necessària per a obtenir els patrons per la corba de calibratge. En aquest cas, s'han realitzat 4 patrons amb 25, 50,75 i 100 μ L de GEA i un control negatiu sense àcid gàl·lic ni extracte per determinar l'absorbància mínima. La reacció s'ha dut a terme en vials de 5mL de la marca *Fisherbrand*®, i el volum total dels reactius havia de sumar 3,5mL. Per una banda, s'han addicionat 800 μ L de Carbonat sòdic de la marca *Sigma Aldrich*® amb una concentració de 1,5M, aquest necessari per a alcalinitzar el medi i accelerar la reacció, fent que augmenti la concentració de ions de fenol. Per altra banda, s'han addicionat 200mL de reactiu de F-C, alíquotes d'extracte de 20 i 40 μ L

(de la solució de 10mg/mL) i el volum d'aigua destil·lada necessari per assolir 3,5mL.



Figura 23: Vials de reacció per TPC

Per tal d'evitar l'oxidació dels fenols durant la reacció, els vials s'han posat en un armari tancat sense il·luminació. La duració de la reacció ha sigut de 120 minuts a temperatura ambient (22 °C). Passat aquest temps, s'ha analitzat l'absorbància de les mostres en un espectrofotòmetre de la marca *Shimadzu*® (Model UV Mini-1240) a una longitud d'ona de 750nm. L'absorbància ha de ser analitzada just passat el temps de 2 hores per tal d'evitar que la reacció avanci i afecti la coloració de les mostres. A partir de les absorbàncies dels patrons de GEA s'ha establert una recta de l'absorbància en funció de la concentració de GEA. Així mateix, aquesta recta permet obtenir la concentració equivalent de GEA que tenen els extractes de festuc, expressant els resultats en mg de GEA equivalent per g extracte.



Figura 24: Equip espectrofotometria

5.2.3.- Anàlisi DPPH

Paral·lelament, s'ha realitzat un assaig de DPPH per corroborar la capacitat antioxidant de les closques. El DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) és un radical lliure que al reaccionar adquireix un àtom d'hidrogen del agent antioxidant. Estudis cinètics han determinat que aquesta reacció és de pseudo-primer ordre en la que la mostra adopta un color groc o taronja un cop s'ha oxidat el radical [59]. No existeix un estàndard d'assaig i es pot fer reaccionar una

concentració de DPPH qualsevol. Els resultats normalment s'expressen com a CE50, que és la concentració necessària per a inhibir el 50% del DPPH present en el medi.

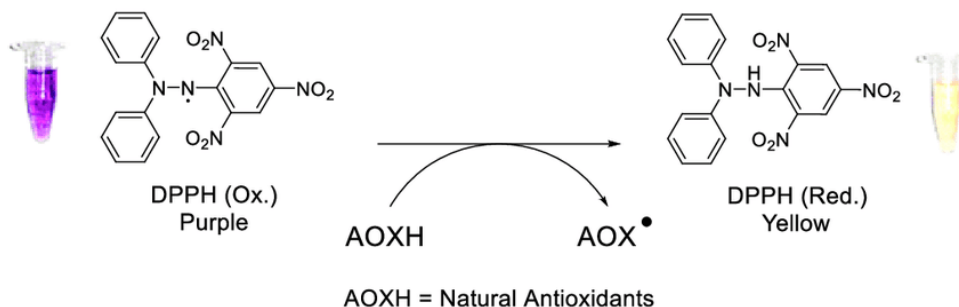


Figura 25: Reacció DPPH

Per a aquest assaig, es va preparar una dissolució fresca de DPPH de 0,15mM amb etanol 96%v/v, essent el DPPH proveït per *Sigma Aldrich*® i l'etanol per *Scharlab*®. 2mL d'aquesta dissolució de DPPH es van afegir als vials de 5mL de la casa *Fisherbrand*®, en els quals també es van afegir al·lòquies d'extracte de cada tipus. En aquest cas, es van realitzar 3 sèries d'assajos per cada tipologia d'extracte de closca triturada, i una sola sèrie pels extractes de closca sencera. Paral·lelament, es va preparar un control negatiu amb 2mL de DPPH i 1,5mL d'aigua destil·lada, que permet conèixer l'absorbència del DPPH sense reaccionar. Prèviament, es va pre-escalfar la incubadora a una temperatura de 35°C i un cop preparats els vials, es van deixar a la incubadora durant 30 minuts.



Figura 26: Vials de reacció DPPH

Un cop passat el temps de reacció, es va analitzar l'absorbència de les mostres mitjançant un espectrofotòmetre (*Shimadzu*®, UV Mini-1240) a una longitud d'ona de 515nm. Per tal de calcular el percentatge d'inhibició, s'ha dividit la variació de l'absorbència entre la absorbència inicial (control negatiu sense extracte), tal i com es pot veure a l'equació 4. L'absorbència inicial sempre serà superior: com més elevat sigui el poder antioxidant, menor serà l'absorbència obtinguda.

$$\text{Inhibició DPPH}(\%) = \frac{A_0 - A_{\text{mostra}}}{A_0} \times 100 \quad (4)$$

On: A_0 és l'absorbència del CN (sense afegir mostra)

A mostra és l'absorbància amb extracte

5.3.- Recobriment de paper

5.3.1.- Preparació de les suspensions

Per tal d'afegir els extractes a la suspensió és necessari condicionar-los; primerament, s'ha hagut d'evaporar el major contingut d'aigua possible de les dissolucions d'extracte. Per això, les mostres contingudes en un vas de precipitats es van deixar a la incubadora fins a aconseguir evaporar el major contingut d'aigua possible. Aquest procés s'ha dut a terme a una temperatura de 80°C per tal d'evitar arrossegar polifenols, en una estufa de la casa *ISP SL (Investigación sistemas papeleros)*®. Un cop reduït el volum de les mostres a 20mL aproximadament, es va transvasar la suspensió del vas de precipitats a un envàs de la marca *Anaclin*® (65mL) i es van deixar en un congelador convencional a una temperatura de -20 °C durant 48 hores.

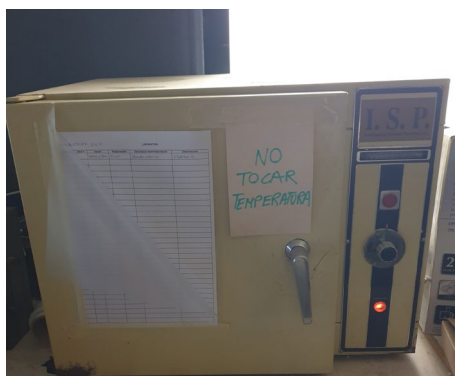


Figura 27: Estufa ISP

Un cop congelades les mostres, es va eliminar el contingut d'aigua restant mitjançant una liofilització. La liofilització permet arrossegar tot el contingut d'aigua per sublimació (canvi d'estat de sòlid a gas). Aquest procés fa que s'obtingui una pols fina, ja que l'aigua en estat sòlid restringeix les interaccions electrostàtiques i genera més espai entre el solut degut a la seva densitat. Aquesta operació s'ha dut a terme en un liofilitzador de la marca *Kalstein*® (model YR05186); els envasos *Anaclin*® es van tancar amb Parafilm foradat (per evitar que sobresurti la pols generada). La duració ha sigut de 24 hores a una temperatura aproximada de -50 °C.



Figura 28: Liofilitzador

Un cop finalitzada la liofilització, s'ha pesat i conservat la pols resultant. A les següents figures (29, 30, 31 i 32) es poden observar les mostres liofilitzades.



Figura 30: Liofilitzat de PT2



Figura 29: Liofilitzat de ET2



Figura 32: Liofilitzat de ET18



Figura 31: Liofilitzat de PT18

Per tal de poder aplicar els extractes al paper, cal utilitzar una solució de nano-fibres de cel·lulosa. Les nano-fibres de cel·lulosa, o CNF, aporten viscositat a la suspensió i afinitat amb el paper, facilitant d'aquesta manera l'aplicació i l'adhesió amb el paper. Per a aquest assaig, la pols obtinguda es va addicionar a una suspensió de CNF (nano-fibres de Cel·lulosa) obtinguda a partir de fibres de *Eucalyptus blanquejat (BEKP)*. Les CNF's eren de 5 TEMPO's amb un contingut de carboxils 0,76 mmol/g i una demanda catiònica 1,30 meq/g i es van homogeneïtzar a pressions de 3x300bar, 3x600bar i 3x900bar al equip *Panda Plus* de la casa *GEA Niro Soabi* ®. La preparació de les CNF la va dur a terme un company del LEPAMAP. Degut a que la suspensió inicial era del 1% (1g de cel·lulosa per 100g de suspensió), aquesta es va diluir fins al 0,5% w/w i es va deixar agitant durant 30 minuts amb un agitador de pales.

Un cop homogeneïtzada la suspensió de CNF, es va addicionar la pols d'extracte a una proporció del 1%w/w (g d'extracte per g de suspensió). Consegüentment i amb la fi de barrejar correctament l'extracte, aquest es va agitar amb l'equip *Ultra-turrax* de la casa *IKA* ® (Model T25 DIGITAL) a 12.000rpm durant 3 minuts. A la Figura 33 es pot observar una imatge de la suspensió obtinguda.

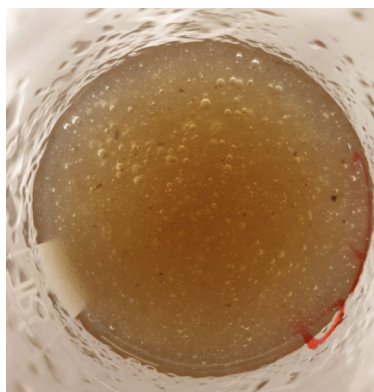


Figura 33: Suspensió cotaing

5.3.2.- Aplicació

El coating s'ha fet sobre paper de la marca *Saica* ® (model Medium 0,650mm i 105g/m²). aquest s'ha tallat en porcions de 19x29cm per tal d'adaptar-se al grup d'aplicació. L'equip utilitzat pel recobriment és el *K Control Coater*, de la marca *RK Printcoat Instruments* ®. La velocitat d'aplicació era de 2m/min i es va fer servir el cilindre número 1 (groc) amb un diàmetre de fil de 0,08mm. Aquest aparell permet operar tant amb el cilindre fixat en els suports laterals, fent que la superfície del paper estigui tota l'estona en contacte amb el mateix punt del cilindre, com amb el cilindre sense fixar, fent que aquest rodi durant la operació i s'assimili més al procés industrial (*Roll coating*). Per tal de distingir entre ambdues

operacions, s'han fet proves amb els dos mètodes.

El primer pas de l'aplicació vas ser posar el paper sobre la plataforma d'aplicació i subjectar-lo amb la pinça a la part superior, posant-hi a sobre una capa de paper de 19x5cm. Mitjançant una xeringa, es van agafar 5mL de la suspensió i es van posar al llarg del capa petita de paper. A continuació es va iniciar el recobriment i, abans de retirar el paper de la plataforma, es va pre-assecar amb un assecador quotidià. Els paper es van depositar en safates de plàstic subjectat amb celo per evitar que aquests s'arruguin. L'assecat final es va dur a terme a temperatura ambient.

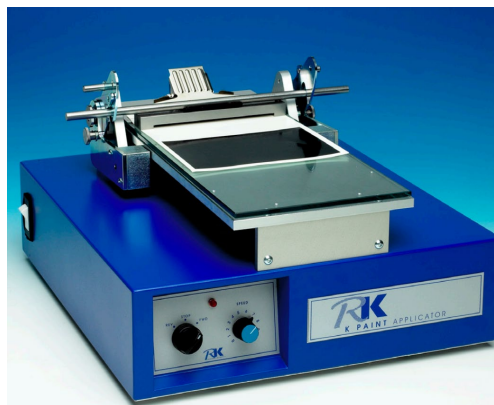


Figura 34: Equip Coating

Es van realitzar recobriments amb les 4 tipologies d'extracció i es van aplicar tant una capa com dues capes. En el cas d'aplicar dues capes, es va esperar a que la primera caps s'hagués assecat abans d'aplicar la segona. Addicionalment, es van realitzar proves amb 3 capes, en les quals les dues primeres aplicacions eren amb CNF'S al 0,5% de TEMPO 15 i la última era amb extracte i CNF's al 0,5% de TEMPO 5. D'acord amb l'estàndard 536:1995 es va poder determinar el gramatge d'aplicació, el qual s'obté a partir de la diferencia de pes entre el paper sense recobriment i el paper amb recobriment assecat.



Figura 35: Paper recobert amb dues capes de PT18

5.3.3.- Caracterització

El pas de gasos com el vapor d'aigua o l'oxigen a través d'un envàs alimentari és un factor clau en la conservació del producte, ja que aquests elements indueixen el desenvolupament de bacteris i fongs, entre altres. Per això, la permeabilitat a l'aire i l'angle de contacte amb aigua són dos paràmetres importants alhora d'avaluar la utilitat dels papers tractats com a recobriments alimentaris.

Per a aquest estudi, la permeabilitat al aire es va obtenir amb el mètode Gurley segons la normativa ISO 5636-5, i permet quantificar el temps necessari per a que un volum de 100cm³ d'aire passi a través d'una superfície determinada de paper. La pressió de l'aire es genera a partir d'un cilindre carregat sobre una columna de líquid (oli) que captura un volum d'aire determinat i, a mesura que baixa, el fa passar a través de la superfície del paper, fent que l'aire s'alliberi per la part inferior de l'aparell.

L'equip utilitzat va ser el porosímetre de *Papelquimia*® i els resultats s'han expressat en segons. Pel que fa al procediment, el paper es va disposar entre en suport i el pes i es va cronometrar el temps transcorregut entre les marques de 0 cm³ i 100 cm³. L'àrea de transferència va ser de 6,45 cm² i la pressió d'aplicació de 1,22KPa. L'obtenció de valors alts indica que el paper és poc permeable al aire mentre que la obtenció de valors petits indica que l'aire traspasa la superfície del paper amb facilitat.

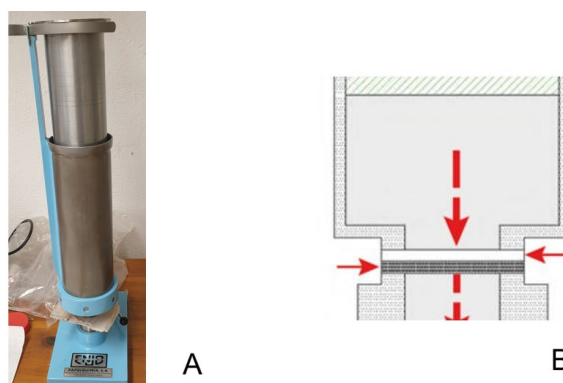


Figura 36: (A) Porosímetre Papelquimia (B) Pas d'aire a través del paper

Per tal d'avaluar les propietats barrera contra líquids del paper recobert amb CNF's i extracte, s'ha determinat l'angle de contacte amb l'aigua. Aquest assaig quantifica l'angle format entre la superfície del paper i una gota d'aigua de volum determinat. Per a superfícies altament hidròfobes, l'angle de contacte sol ser superior a 120° ja que la gota quasi no és absorbida per la superfície, mentre que les superfícies hidròfobes solen tenir angles continguts entre 90° i 120° , essent aquests dos tipus els més òptims per a recobriments alimentaris. Per altra banda, de les superfícies hidròfiles s'espera un angle de contacte d'entre 10° i 90° , mentre que les super-hidròfiles presenten angles inferiors a 10° , ja que en aquest cas el líquid s'absorbeix ràpidament per la superfície. El paper sense recobriments és tractat d'un material a base de cel·lulosa i, com que la cel·lulosa és hidrofílica, s'espera que tingui un angle de contacte molt baix.

L'equip que es va fer servir per l'assaig va ser l'aparell d'anàlisi de tensió superficial de la casa KRÜSS®, model DSA25, que es pot observar a la Figura 37. Per aquest assaig, es va dipositar una porció del paper tractat de $5 \times 5 \text{ cm}$ a sobre de la plataforma, posant la cara de recobriments cap amunt. Mitjançant una xeringa, es deixa caure una gota d'aigua destil·lada de $0,01 \mu\text{L}$. El programari de presa d'imatges d'aquest equip permet visualitzar i quantificar a temps real l'angle que es forma entre la gota i la superfície del paper. En aquest cas, el temps de l'assaig va ser de 1 minut i la freqüència de presa d'angle de 1/segon. Els resultats s'han expressat com a angle de contacte al cap de 30 segons i també s'ha calculat la velocitat de mullada.

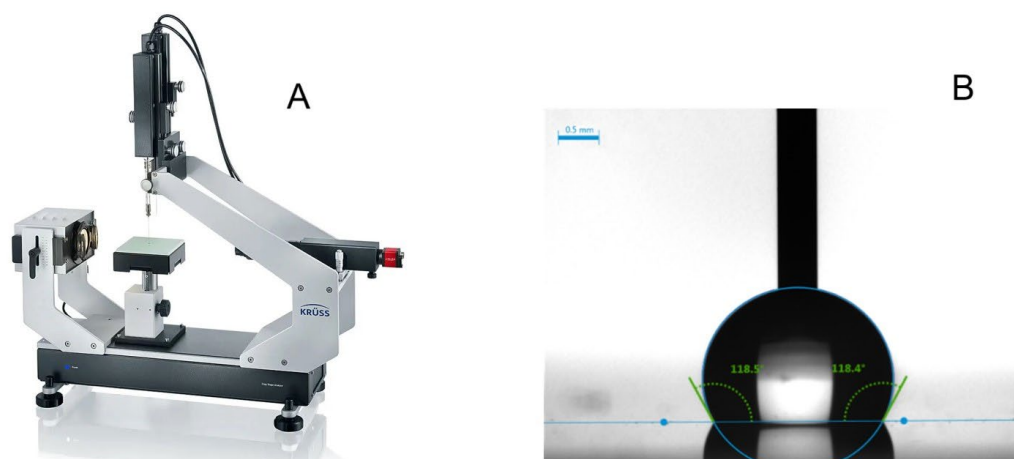


Figura 37: (A) Equip angle de contacte KRÜSS® (B) Angle de contacte

5.3.4.- Anàlisis colorimètrics

Els envasos amb atmosfera modificada (o MAP, per les seves sigles en anglès), són recobriments en els quals es retira gran part de l'oxigen contingut dins de l'envàs i es substitueix per altres gasos, com ara diòxid de carboni i nitrogen. Per tal de millorar la resistència a la oxidació de lípids dels aliments, és comú addicionar antioxidants als MAP [60], tals com quelants, fosfats i ascorbats. La capacitat antioxidants dels recobriments de paper per la seva viabilitat com a recobriments alimentaris en MAP's s'ha valorat amb mètodes colorimètric, realitzant, per una banda, un assaig de DPPH i, per altra banda, una TPC.

Primerament, s'ha agafat una porció de 0,2 grams de paper recobert i s'ha disposat en un tub d'assaig juntament amb 5mL d'una solució d'etanol-aigua al 50% w/w. Els tubs s'han deixat en una zona aïllada de la llum i la duració d'aquesta extracció ha sigut de 72 hores. Passat aquest temps, els extractes es van fer servir per als anàlisis colorimètrics.

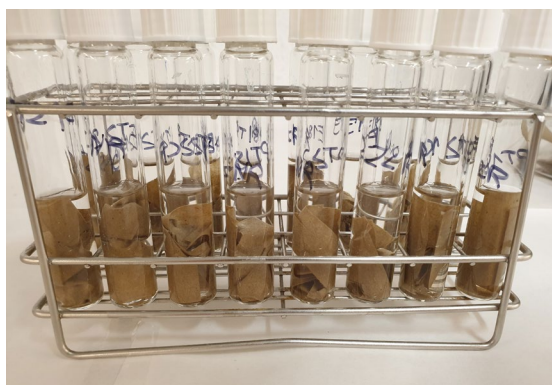


Figura 38: Extracció de paper

A la prova de DPPH, es van addicionar als vials de 5ml (*Fisherbrand*®) 2mL d'una solució fresca de DPPH de la casa *Sigma Aldrich*® de 0,1mM en etanol. A continuació, es van addicionar 250µL de mostra d'extracte a cadascun dels vials i, per últim, es van addicionar 1250 µL d'aigua destil·lada per tal de sumar un total de 3,5mL. Al control negatiu, en canvi, només es van afegir 2mL de DPPH i 1,5mL d'aigua desti. La reacció s'ha dut a terme durant 120 minuts en una incubadora a una temperatura de 35 °C. Passat aquest temps, es va analitzar l'absorbància a una longitud d'ona de 515nm. Els resultats s'han expressat com a percentatge d'inhibició d'una solució de 3,5mL amb una concentració de 0,0256mM, obtenint aquesta concentració segons la equació 5.

$$C_A(M) = \frac{C_B(M) \cdot V_B(mL)}{V_A(mL)} = \frac{0,1 \cdot 10^{-3} \cdot 2}{3,5} = 0,0286mM \quad (5)$$



Figura 39: Assaig de DPPH de coating

Pel que fa a la determinació del contingut total de polifenols, s'han fet servir els mateixos vials que en l'apartat anterior, en els qual s'han addicionat 300 µL de reactiu de F-C, 500 µL de Carbonat Sòdic amb una concentració de 1,5M i 250 µL de mostra d'extracte. També s'han afegit 2,75mL d'aigua destil·lada per tal d'assolir 3,8mL de dissolució. La reacció s'ha dut a terme a temperatura ambient durant 120 minuts. Un cop finalitzada la reacció, es va analitzar l'absorbància de les mostres a una longitud d'ona de 750nm. Tant en aquest assaig com a l'assaig de DPPH anterior, l'equip fotomètric utilitzat va ser el *Shimadzu*®, UV Mini-1240. Els patrons necessaris per determinar la recta de calibratge s'han elaborat a partir d'una solució d'Àcid Gàl·lic de 0,1mg/mL i s'han fet servir volums de 15 a 200 µL. Els resultats s'han expressat com a mg d'Àcid Gàl·lic equivalent per gram de recobriments sec. La massa de recobriments sec s'ha determinat mitjançant la diferència de pes entre el paper sense recobrir i el paper recobert, utilitzant una balança analítica de la marca *Kern*®.



Figura 40: TPC Recobriments

Per últim, s'ha realitzat una extracció de 25cm² de paper recobert amb 3 dissolvents diferents: aigua destil·lada, etanol-aigua al 50% w/w i una solució Buffer de PH4. El volum de dissolvent va ser de 50 mL i es va dur a terme en vasos de precipitats de 100mL. La duració va ser de 24 hores. Passat aquest temps, es van assecat les mostres fins a pes constant en una incubadora a 80 °C. La diferència de pes entre l'envàs sec i net i l'envàs després de ser assecat, permet determinar el rendiment de l'extracció. Aquests resultats s'han expressat com a g d'extracte per dm² de paper.



Figura 41: Extraccions de paper amb dissolvent PH4.

5.4.- Materials Compòsits

5.4.1.- Preparació

Els materials compòsits s'elaboren a partir de la combinació de 2 o més components, amb l'objectiu de formar un nou material amb propietats millorades. Els compostos tenen dues fases diferenciades; per una banda, la matriu o fase contínua sol ser un element plàstic que aporta estabilitat a la mescla; per altra banda, el reforç aporta rigidesa i resistència. Les fibres vegetals poden ser utilitzades com a reforç en la elaboració de materials compostos degut al seu elevat mòdul de força [55].

Abans de poder incorporar les closques de festuc a materials compòsits cal condicionar-los. Per a això, s'han agafat 1.000 grams de closca triturada residual de les extraccions de 20h, distingint entre les closques extretes amb etanol-aigua 50%w/w i les extretes amb solució Buffer de PH4, i s'han assecat a temperatura ambient durant 2 dies.

A continuació, han sigut sotmeses a extracció mecànica mitjançant un equip de la marca *Sprout Waldron*® (model 105A) utilitzant aigua com a medi desfibrador. Aquest procés permet extreure les fibres de festuc i reduir la mida de partícula de les closques. La desfibració es va dur a terme en 3 passades fins a obtenir una massa similar a sorra, tal i com es pot veure a la Figura 42. Posteriorment, la mostra es va assecar a l'aire durant 2 dies.



Figura 43: Closques després de Desfibració



Figura 42: Closques desfibrades seques

A continuació, les mostres es van deixar assecar durant 48 hores en un forn de la marca *Dycometal*® (model AFA288) a una temperatura de 80 °C. Aquesta etapa és necessària per tal d'eliminar tota la humitat de la fibra/ferradura, ja que és necessari que aquesta estigui completament secs abans del compounding. La resta de components, matriu plàstica i agent d'acoblament, també s'havien posat prèviament al forn.

El compounding es va realitzar en un mesclador de la marca *Brabender*® (model W50EHT). Aquest equip té una capacitat de 50cm³ i està dotat de 2 eixos d'extrusió que giren a mesura que el material es desfà i es barreja amb la resta de components. Les resistències que envolten els eixos d'extrusió permeten escalfar l'equip fins a la temperatura desitjada i desfer el material. El programari de l'equip permet mesurar el parell motor necessari per girar els eixos. Això fa que al principi, quan la mescla encara no s'ha desfeta, el parell motor sigui alt mentre que, quan ja s'ha desfeta del tot, el parell motor baixi i s'estabilitzi. Pel que fa al procediment de treball, cal tenir 50g de mostra preparada i iniciar el moviment dels eixos,

prèviament pre-escalfant a la temperatura desitjada. Un cop assolida aquesta temperatura, es comença a introduir el material per les obertures de la part superior mentre que, amb l'ajuda d'una pala metàl·lica, s'evita que el material sobresurti. Passat el temps d'assaig, i un cop el parell motor s'hagi estabilitzat, es para el moviment dels eixos, es desfà l'estructura que els envolta, i es retira el material obtingut amb l'ajuda d'una pala.



Figura 44: Equip Brabender

Per a aquest assaig, es va fer servir com a matriu el BioPE SHA7260 Green HDPE de la marca *Fkur*[®] (densitat 0,995g/cm³ i MFI 20g/10min) i l'agent d'acoblament utilitzat va ser el MAPE E226-4 de la casa *Fusabond*[®]. Es van elaborar compòsits amb 3 concentracions de ferradures diferents: 5%, 10% i 15% w/w, tant per la ferradura procedent de les extraccions d'etanol 50% com PH4. La concentració de MAPE E226-4 es va mantenir constant al 6% w/w. A la Taula 4 es poden observar els pesos necessaris per elaborar 50g de compòsit.

Taula 4: Composició dels compòstis

	C Reforç (%w/w)	Reforç(g)	Biope (g)	MAPE(g)
ET	5	2,5	44,5	3
	10	5,0	42,0	3
	15	7,5	39,5	3
PH4	5	2,5	44,5	3
	10	5,0	42,0	3
	15	7,5	39,5	3

Es van realitzar 6 series (de 50g cadascuna) per a cada tipus de concentració, sumant un total de 300 grams per a cadascuna de les 6 varietats. La temperatura de l'assaig va ser de 190 °C amb una duració de 3 minuts, assolint un parell motor de 40Nm aproximadament i una velocitat de 70 1/min.



Figura 45: Compòsit obtingut.

El compòsit obtingut es va conservar en el forn de la marca *Dycometal*® (model AFA288) a 80°C durant 1 dia, seguidament, es va triturar en un molí de ganivetes (model SM-100. E) de la marca *Retsch*®. Aquest equip està dotat d'una entrada per la part superior, per on s'introdueix el material a triturar, i una comporta de fusta que cal elevar per tal de que el material arribi a les ganivetes. El material triturat cau per la part inferior dins d'un compartiment metàl·lic. Com que el tamís de l'aparell és de 3mm, no s'obtidran granulometries superiors a aquesta mida.



Figura 46: Molí

5.4.2.- Caracterització preliminar

Pel que fa a la caracterització del compòsits, es va determinar la densitat dels compòsits i de les fibres/ferradures i, per altra banda, el MFI. Així mateix, també s'ha realitzat un anàlisi termogravimètric dels compòsits. La determinació de la densitat s'ha obtingut utilitzant un picnòmetre. Primerament, es va pesar el picnòmetre net i sec i, a continuació, s'afegeix a aquest un pes de compòsit determinat, tornant a pesar el pes del picnòmetre més el compòsit. Per últim, s'afegeix aigua destil·lada i es tapa l'envàs, deixant que sobresurti l'aigua que no

quedi continguda. També és necessari pesar el picnòmetre amb únicament aigua destil·lada. La diferència entre aquest últim pes i el pes del picnòmetre amb aigua i compòsit permet conèixer la massa d'aigua desplaçada. Coneixent la densitat de l'aigua s'obté el volum que ocupa el compòsit i, per consegüent, la densitat d'aquest, segons les equacions 6 i 7.

$$m_a \text{desplaçat} = (m_{p+a} - m_p) - (m_{p+m+a} - m_{p+m}) \quad (6)$$

$$\rho_c = \frac{m_c}{v_a \text{desplaçat}} \quad (7)$$

Mentre que la densitat del compòsit s'ha obtingut empíricament, la densitat del reforç es pot obtenir coneixent les densitats de la matriu i del compòsit, i les seves fraccions màssiques respectives. Això és perquè la densitat d'un compost equival a la densitat de cadascun dels seus components multiplicada per la seva respectiva fracció volumètrica, tal i com es pot veure l'equació 8.

$$\rho_c = v_f \cdot \rho_f + v_m \cdot \rho_m \quad (8)$$

On v_f i v_m son les fraccions volumètriques del reforç i la matriu en el compòsit, respectivament. Sabent que:

$$v_f = \frac{\frac{w_f}{\rho_f}}{\frac{w_f}{\rho_f} + \frac{w_m}{\rho_m}} \quad (9)$$

$$v_m = \frac{\frac{w_m}{\rho_m}}{\frac{w_m}{\rho_m} + \frac{w_f}{\rho_f}} \quad (10)$$

I substituint:

$$\rho_c = \frac{w_f + w_m}{\frac{w_f}{\rho_f} + \frac{w_m}{\rho_m}} \quad (11)$$

$$w_f + w_m = 1 \quad (12)$$

$$\rho_c = \frac{\rho_f \cdot \rho_m}{w_f \cdot \rho_m + w_m \cdot \rho_f} \quad (13)$$

Aïllant ρ_f obtenim que la densitat del reforç equival a la següent equació:

$$\rho_f = \frac{-\rho_c \cdot \rho_m \cdot w_f}{w_m \cdot \rho_c - \rho_m} \quad (14)$$

El MFI (melt flow index, per les seves sigles en anglès, o índex de fluïdesa), determina la fluïdesa d'un polímer termoplàstic fos que passa a través d'un orifici sota una càrrega determinada, que sol ser de 1,2 o 2,16kg. Aquest anàlisi és necessari per determinar les condicions d'injecció del compòsit. El resultat fa referència al pes en grams que ha passat a través d'un orifici d'1mm de diàmetre durant un període de temps de 10 minuts.

Aquest assaig s'ha dut a terme seguint la normativa ISO1133, en el qual es van pesar 6g de mostra i es van introduir per la part superior de l'orifici. L'equip es va escalfar prèviament fins a assolir una temperatura de 190°C i, un cop introduïda la mostra, es va disposar el pistó a sobre de l'orifici d'entrada de material i es va esperar 5 minuts fins que la mostra s'hagués desfet. Passat aquest temps, es va deixar caure el pistó amb un pes de 2,16Kg (21,56N) i es va mesurar el temps transcorregut entre el desplaçament de les marques superiors i inferiors del pistó mentre baixava. Per altra banda, també es va mesurar la massa expulsada durant en període de temps anteriorment esmentat. D'aquesta manera, el MFI es pot calcular segons la següent equació

$$MFI \left(\frac{g}{10min} \right) = \frac{massa(g)}{temps (s)} \cdot \frac{600s}{10min} \quad (15)$$

L'equip amb el qual s'ha determinat el MFI és el Melt flow tester ceat de la marca *Instron*® (model MF10), tal i com es pot veure a la Figura 47.



Figura 47: MFI Instron

En molts casos, les fibres pateixen canvis morfològics durant el procés d'elaboració de materials compostos. Això és degut a les forces de compressió o tracció generades entre la matriu i el reforç durant l'extrusió. Per tal d'estudiar els canvis que hagin pogut patir les fibres de closca de festuc després del procés, és necessari separar la càrrega del compost. Aquest procés de separació s'ha dut a terme mitjançant una extracció amb dissolvents orgànic, fent servir el mètode de Soxhlet (ISO 1443, 1973).

L'extracció de Soxhlet és un extracció contínua que s'utilitza tradicionalment per extreure lípids de compostos sòlids. Consta de tres parts principals; un percolador, un cartutx i un mecanisme de sifó. El percolador disposa d'una caldera a la part inferior, en la qual es disposa el dissolvent, i un reflux que permet que el dissolvent circuli. A la part superior també es disposa d'un refrigerador alimentat amb aigua que evita la pèrdua de dissolvent. El didal o cartutx és un compartiment que reté el material. A mesura que el dissolvent passa a través del cartutx, arrossega el solut i, gràcies al mecanisme de sifó, aquest retorna a la caldera. Al final de la operació, tot el solut queda contingut a caldera mentre que el sòlid no extret queda dins del cartutx.

En aquest assaig, els dissolvents utilitzats van ser el decahidronaftalè (o Decalina) ja que presenta certa solubilitat amb polietilè [61]. Es van disposar 100mL de Decalina de la casa *Scharlau*®, dins de la caldera i 10g de compost dins del cartutx. El cartutx es va elaborar manualment amb paper convencional. La operació es va dur a terme sobre mantes calefactores en les quals es va aplicar una intensitat de calor de 4 i va tenir una durada de 48 hores. Un cop finalitzada l'extracció, es va recuperar i guardar la ferradura continguda dins del didal.

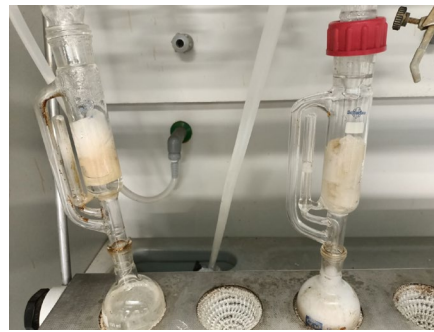


Figura 48: Extracció Soxhlet

L'estudi morfològic de les fibres abans i després de ser addicionades a compòsits s'ha dut a terme a l'equip MorFi Compact de la casa *TechPap*®. Aquest equip està dotat amb una càmera i un dispositiu CCD que permeten analitzar paràmetres com la longitud mitjana de la fibra (l_a^F), la el diàmetre mig (d^F) i el percentatge de fibres fines (amb una longitud inferior a $76 \mu\text{m}$). Amb els valors de la longitud i el diàmetre mitjans de la fibra s'ha obtingut el rati d'aspecte, que s'obté dividint l_a^F entre el d^F .

Pel que fa al procediment, es va pesar 1 gram de fibra seca, amb la prèvia determinació de la seva humitat, i es va disposar en un envàs propi de l'equip MorFi. Dins de l'envàs es va addicionar aigua destil·lada fins assolir un volum de 1 litre i, amb l'ajuda d'una batedora convencional de la casa *Moulinex*®, es va mesclar la mostra fins a obtenir una dispersió homogènia. Aquesta solució amb ferradures dispersades es va repartir en 4 envasos propis dels equips, disposant 250mL de cadascun d'ells, i es va tornar a diluir amb aigua destil·lada fins a obtenir un litre. Així mateix, la concentració de ferradures en les mostres analitzades era de 0,25g/L i es van fer 4 anàlisis amb una duració de 3 minuts, tant per la ferradura abans de processar amb compòsits com la ferradura obtinguda a partir de les extraccions de Soxhlet.



Figura 49: Equip MorFi Compact

L'últim estudi preliminar que es va realitzar dels compòsits va ser un TGA. El TGA, o termogravimetria, permet estudiar la variació de la massa d'un cos a mesura que canvia la temperatura de forma constant. Aquesta mesura proporciona informació sobre fenòmens físics com canvis de fase, absorcions, adsorcions, com també fenòmens químics de reacció o descomposició i és útil per preveure el comportament del material en condicions de temperatura, factor molt important a l'hora de fabricar materials de construcció o peces per aviació. En el cas dels materials polímers, la descomposició per altes temperatures és causada pel trencament dels enllaços químics i els compostos orgànics complexos, generant gasos com diòxid de carboni o hidrocarburs.

En aquest assaig es van estudiar els 6 compòsits elaborats, la matriu termoplàstica (BioPe) i la mescla de BioPe i MAPE (6% w/w). L'estudi es va dur a terme agafant mostres de 2 a 4mg i les temperatures d'assaig van ser de 30 a 600 °C amb un increment de 10°C/ minut en una atmosfera inerta de nitrogen sobre un suport ceràmic. L'equip de TGA estava connectat a un programari STAR SW 13.00 de la casa *Mettler Toledo*® que permet registrar les variacions de massa amb el temps.

6.- Resultats i Discussió

6.1.- Extracció

6.1.1.- Rendiment

El rendiment de l'extracció s'ha obtingut a partir de la diferència de massa entre un matràs buit i el matràs en el qual s'han assecat els extractes fins a pes constant. A la Taula 5 es representen els rendiments expressats com a pes d'extracte sobre pes de closca de festuc seca utilitzada.

Taula 5: Rendiments extraccions

Mostra	m_{vas} (g)	$m_{vas+extracte}$ (g)	$m_{extracte}$ (g)	η (%)	η (%)
E18	256,39	256,65	0,260	2,60	$2,60 \pm 0,0$
P2	289,85	290,01	0,160	1,60	$1,60 \pm 0,0$
P18	230,80	230,95	0,150	1,50	$1,50 \pm 0,0$
ET2	299,00	299,17	0,161	1,61	$1,88 \pm 0,32$
	151,86	151,91	0,046	0,46	
	102,52	102,89	0,363	3,63	
ET18	290,27	290,48	0,213	2,13	$1,54 \pm 0,23$
	264,83	265,01	0,179	1,79	
	284,71	284,78	0,070	0,70	
PT2	290,27	290,62	0,347	3,47	$3,71 \pm 0,29$
	281,63	282,03	0,402	4,02	
	148,78	149,01	0,224	2,24	
PT18	102,01	102,10	0,091	0,91	$3,13 \pm 0,95$
	151,60	152,00	0,404	4,04	
	155,40	155,72	0,325	3,25	

S'observa a la taula anterior que les extraccions presenten un rendiment mig del 3,42 % en solvent PH4 i un 1,71% en el solvent etanol aigua, pel que fa les closques triturades. Així mateix, el rendiment amb el PH4 és quasi un 50% més elevat que el rendiment utilitzant etanol. En el cas de les closques senceres, en canvi, s'observa una tendència inversa ja que les extraccions amb Etanol 18 hores han presentat rendiments superiors a les extraccions amb PH4. Tot i així, com que només es disposa d'un sol valor de rendiment amb Etanol sense triturar, aquest valor no és del tot fiable i es pot considerar que el rendiment serà superior amb PH4.

Pel que fa als temps d'extracció, les operacions amb una durada de 2 hores presenten millors resultats en tots els casos; en el cas de les closques triturades en PH4 el rendiment en les dues

primeres hores és un 19% major que les últimes 18 hores. En el cas de l'etanol, seguint la mateixa tendència, el rendiment durant la primera fase és un 22% més elevat que el de l'última fase. El mateix succeeix amb les closques senceres en PH4, amb una disminució del 6% en l'última fase de l'operació. Això permet establir que la major part de solut s'extreu al principi. Per altra banda, si es comparen els rendiments de les closques triturades i sense triturar, en el cas del PH4, es pot observar que el rendiment es duplica si es fan servir closques triturades.

Resultats similars han siguts obtinguts per Cardullo et al 2021 en extraccions de closques de festuc triturades. Els valors reportats van ser de 2,21g d'extracte per 100g de closca utilitzant un Buffer de PH4 i 1,78% utilitzant una solució etanol aigua al 50% [57]. En el cas del etanol, s'han obtingut valors quasi idèntics pel que fa a l'operació de 2 hores (1,78% per Cardullo i 1,88% en aquest cas). Tanmateix, també s'observa la mateixa tendència en quant a tipus de solvent: el PH4 també ha donat millors resultats, però no presenta una diferència tant notòria (2,21% per PH4 i 1,78% per ET) com en aquest cas (3,42% per PH4 i 1,71 per ET).

Pel que fa a la diferència entre els solvents emprats, els components extrets no tenen perquè ser estrictament compostos polifenòlics, si no que poden ser altres compostos que formen part de l'estructura de la closca, com ara cel·lulosa o lignina. En un estudi sobre extracció de cel·lulosa a partir de residus cítrics es va determinar que aquest component no era soluble en H₂O, Etanol-aigua o acetona-aigua, però era parcialment soluble en acetona, metanol i solucions àcides de PH5 [62]. Per altra banda, el tractament àcid dels materials cel·lulòsics condueix a la dissolució de l'estructura amorfa mitjançant la ruptura d'enllaços glicosídics entre dues unitats anhidro-glucosa (El Samahy 2017). Això indica que l'alt rendiment de les extraccions amb PH4 pot ser degut a la dissolució de petites fraccions de cel·lulosa, cosa que no passa amb l'etanol. Així mateix, la millora del rendiment de la operació quan s'emprenen closques triturades es pot justificar per l'augment de la superfície de contacte entre el substrat i el solvent, essent la mida de partícula inversament proporcional al rendiment de la operació.

6.1.2.- Total Polyphenol Content (TPC)

L'anàlisi fotomètric dels extractes reaccionats amb reactiu de Folin-Cicolateu i Carbonat de Sodi, aquest necessari per adequar el pH per la reacció, han permès quantificar el contingut total de fenols de les mostres. Alíquotes d'àcid gàl·lic s'han fet servir per establir la corba de calibratge necessària per determinar la concertació equivalent d'aquest àcid, mentre que les mostres reaccionades s'han diluït a una concentració d'extracte de 10mg/mL. La longitud d'ona utilitzada per l'espectrofotometria ha sigut de 750 nm. La reacció s'ha dut a terme en vials de 5ml emprant com a dissolvent aigua ocupant un volum total de 3,5mL. La duració ha sigut de 120 minuts a una temperatura de 22 °C. A la Taula 6 es mostren les absorbàncies

obtingudes dels patrons utilitzats per definir la recta de calibratge. La Figura 50 representa l'equació de la recta de l'absorbància en funció de la massa de GEA obtinguda. S'ha definit una tendència lineal ja que és la que presenta una millor regressió.

Taula 6: Patrons d'àcid Gàl·lic

Patró	Absorbància	V _{GEA} [0,1mg/mL]	m _{GEA} [mg]
CP25	0,084	25	0,025
CP50	0,156	50	0,050
CP75	0,251	75	0,075
CP100	0,358	100	0,100
CN	0,012	0	0,000

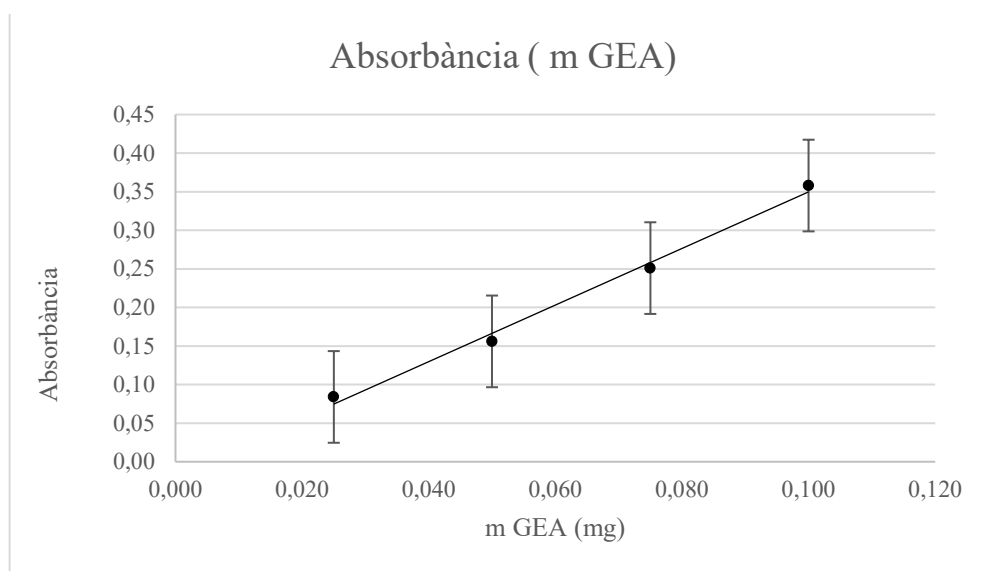


Figura 50: Funció absorbància per mg GEA

La funció obtinguda ha sigut:

$$A = 3,668 \cdot m_{GEA} - 0,017 \quad (16)$$

$$R^2 = 0,9926$$

A la Taula 7 es mostren les absorbàncies de les mostres d'extracte amb les seves respectives concentracions d'àcid gàl·lic equivalent (*GEA*) obtingudes a partir de la recta de calibratge.

Taula 7: Resultats TPC extractes

Mostra	Absorbància	V _{GEA} (0,1mg/mL)	Absorbància corregida	M _{GEA EQ} (mg)	M _{extracte} (g)	TPC (mg GEA/g extracte)	TPC (mg GEA /g extracte)
E18	0,123	20	0,128	0,0349	0,0002	174,482	151,99 ± 31,8
	0,185	40	0,190	0,0518	0,0004	129,498	
PH4 2	0,304	20	0,309	0,0842	0,0002	421,210	315,91 ± 148,9
	0,304	40	0,309	0,0842	0,0004	210,605	
PH4 18	0,236	20	0,241	0,0657	0,0002	328,517	353,73 ± 35,6
	0,551	40	0,556	0,1516	0,0004	378,953	
ET 2	0,274	20	0,279	0,0761	0,0002	380,316	251,39 ± 70,5
	0,389	40	0,394	0,1074	0,0004	268,539	
	0,400	20	0,405	0,1104	0,0002	552,072	
	0,845	40	0,850	0,2317	0,0004	579,335	
	0,071	20	0,076	0,0207	0,0002	103,599	
	0,214	40	0,219	0,0597	0,0004	149,264	
ET 18	0,117	20	0,122	0,0333	0,0002	166,303	427,12 ± 151,5
	0,236	40	0,241	0,0657	0,0004	164,258	
	0,158	20	0,163	0,0444	0,0002	222,192	
	0,280	40	0,285	0,0777	0,0004	194,248	
	0,246	20	0,251	0,0684	0,0002	342,148	
	0,305	40	0,310	0,0845	0,0004	211,287	
PT2 h	0,114	20	0,119	0,0324	0,0002	162,214	129,84 ± 37,5
	0,129	40	0,134	0,0365	0,0004	91,330	
	0,104	20	0,109	0,0297	0,0002	148,582	
	0,135	40	0,140	0,0382	0,0004	95,420	
	0,181	20	0,186	0,0507	0,0002	253,544	
	0,273	40	0,278	0,0758	0,0004	189,477	
PT 18 h	0,394	20	0,399	0,1088	0,0002	543,893	134,50 ± 33,8
	0,485	40	0,490	0,1336	0,0004	333,969	
	0,125	20	0,130	0,0354	0,0002	177,208	
	0,135	40	0,140	0,0382	0,0004	95,420	
	0,100	20	0,105	0,0286	0,0002	143,130	
	0,126	40	0,131	0,0357	0,0004	89,286	

Tal i com es pot veure a la taula superior, en les colorimetries dels extractes amb closca sencera, s'observa que les extraccions amb PH4 de dues hores presenten un major potencial antioxidant que les de 18 hores. La mateixa tendència s'observa en les closques triturades, en el cas del etanol el TPC passa de 251mgGea/g en els extractes de 2hores a 427 mgGea/g en els extractes de 18 hores. En el cas de la solució buffer de PH4 aquest increment no és tant notori (129 per 2h i 134 per 18h).

Pel que fa al tipus de solvent emprat, s'observen tendències diferents en funció de si la closca

està triturada o no: en el cas de closques triturades, les extraccions amb Etanol-aigua presenten millors resultats, en canvi, en el cas de les closques senceres, el PH4 presenta un major TPC. Això pot corroborar que un major rendiment d'extracció no està estrictament relacionat amb un major *Total Polyphenol content*, ja que els components extrets poden ser d'altres tipus.

Resultats similars s'han obtingut per un estudi realitzat per Cardullo et al 2021, en el qual es van reportar valors de 146 mg GEA/g per extraccions de CF amb solució Buffer de PH4 i 272 mg GEA/g per solvent etanol aigua al 50% w/w. Addicionalment, en un estudi realitzat per Ozbek el 2018 es va reportar que les closques de festuc extretes amb etanol al 56% mitjançant una extracció assistida amb microones (MASE), van presentar valors de TPC de 62,24 mg GEA per g de closa [63], essent aquest valor més alt degut a la tecnologia emprada. Altrament, en un estudi en el qual es van extreure del CF amb un dissolvent metanílic, es van reportar valors de TPC de 392,22mgGEA/100g [64].

Els valors de TPC mitjans obtinguts han sigut de 130 mgGea/g pel PH4 triturat i de 339 mgGea/g pel Etanol-aigua triturat. Això significa que, en el cas de que tots els grups fenòlics presents en les closques fossin àcid gàl·lic, els extractes tindrien unes concentracions del 13% i 33,9% màssic en GEA, respectivament, mentre que la resta serien altres compostos. Aquest resultat es pot vincular amb els resultats de rendiment anteriors ja que, suposant que la cel·lulosa presenta certa solubilitat en PH4, té sentit que l'àcid gàl·lic presenti una menor fracció màssica en PT que en ET, ja que la cel·lulosa podria formar part de l'extracte obtingut.

6.1.3.- Prova de DPPH

La inhibició de 2,2-Difenil-1-Picrilhidrazilo (DPPH) s'ha quantificat mitjançant un anàlisi colorimètric, en el qual s'ha addicionat un volum determinat d'extracte a una solució de DPPH. El percentatge d'inhibició s'ha calculat a partir de la diferència d'absorbàncies entre les mostres amb i sense extracte, la longitud d'ona utilitzada ha sigut de 515m. La reacció s'ha dut a terme en vials de 5ml en els quals s'ha disposat la solució de DPPH amb etanol, aigua i les alíquotes d'extracte, sumant un volum de 3,5mL. La duració ha sigut de 30 minuts a una temperatura de 35°C.

S'han fet reaccionar diferents volums d'extracte en diferents series, per tal d'obtenir una recta de calibratge que permetés deduir el % d'inhibició en funció de la concentració d'extracte. Per les extraccions amb closca sencera (E18, P2, P18, s'han realitzat 4 proves amb volums diferents mentre que els extractes obtinguts amb closca triturada (ET2, ET18, PT2, PT18) s'han realitzat 3 sèries amb 4 volums diferents cadascuna. A la Taula 8 es mostren els resultats d'inhibició mentre que a les gràfiques 51-55 es mostren les rectes obtingudes per a cada

tipologia d'extracte. S'ha definit una tendència exponencial ja que és la que presenta una millor regressió, excepte en alguns casos.

Taula 8: Resultats DPPH extractes

Mostra	Absorbància	V mostra (uL)	C _{extracte} (ug/mL)	Inhibició de DPPH (%)
CN	2,324	0	0,0	
E18	1,601	10	44,4	34,6%
	1,498	30	133,3	39,1%
	1,407	50	222,2	43,0%
	1,308	110	488,9	49,5%
P2	1,574	30	133,3	35,8%
	1,478	60	266,7	39,9%
	1,403	90	400,0	43,2%
	1,312	110	488,9	49,3%
P18	1,324	30	133,3	46,6%
	1,079	60	266,7	57,1%
	0,998	90	400,0	60,6%
	0,902	110	488,9	67,0%
ET2	1,664	10	44,4	31,9%
	1,475	10	44,4	40,1%
	1,418	10	44,4	42,5%
	1,443	30	133,3	41,4%
	1,407	30	133,3	43,0%
	1,122	30	133,3	55,2%
	1,308	50	222,2	47,2%
	1,264	50	222,2	49,1%
	0,999	50	222,2	60,5%
	1,239	110	488,9	52,5%
	1,267	110	488,9	51,2%
1,001	110	488,9	62,7%	
ET18	1,419	10	44,4	42,5%
	1,347	10	44,4	45,6%
	1,311	10	44,4	47,1%
	1,308	30	133,3	47,2%
	1,233	30	133,3	50,5%
	1,047	30	133,3	58,5%
	1,108	50	222,2	55,9%
	1,206	50	222,2	51,6%
	0,980	50	222,2	61,4%
	1,003	110	488,9	62,6%
	1,089	110	488,9	58,9%
1,020	110	488,9	61,9%	
PT2	1,579	30	133,3	35,6%
	1,628	30	133,3	33,5%
	1,479	30	133,3	39,9%
	1,566	60	266,7	36,1%
	1,500	60	266,7	39,0%
	1,433	60	266,7	41,9%
	1,401	90	400,0	43,2%
	1,338	90	400,0	46,0%
	1,295	90	400,0	47,8%
	1,305	110	488,9	49,6%
	1,396	110	488,9	45,7%
1,340	110	488,9	48,1%	

Mostra	Absorbància	V mostra (uL)	C _{extracte} (ug/mL)	Inhibició de DPPH (%)
PT18	1,620	30	133,3	33,8
	1,505	30	133,3	38,8
	1,430	30	133,3	42,0
	1,399	60	266,7	43,3
	1,456	60	266,7	40,9
	1,306	60	266,7	47,3
	1,312	90	400,0	47,1
	1,419	90	400,0	42,5
	1,250	90	400,0	49,7
	1,270	110	488,9	51,1
	1,234	110	488,9	52,7
	1,229	110	488,9	52,9

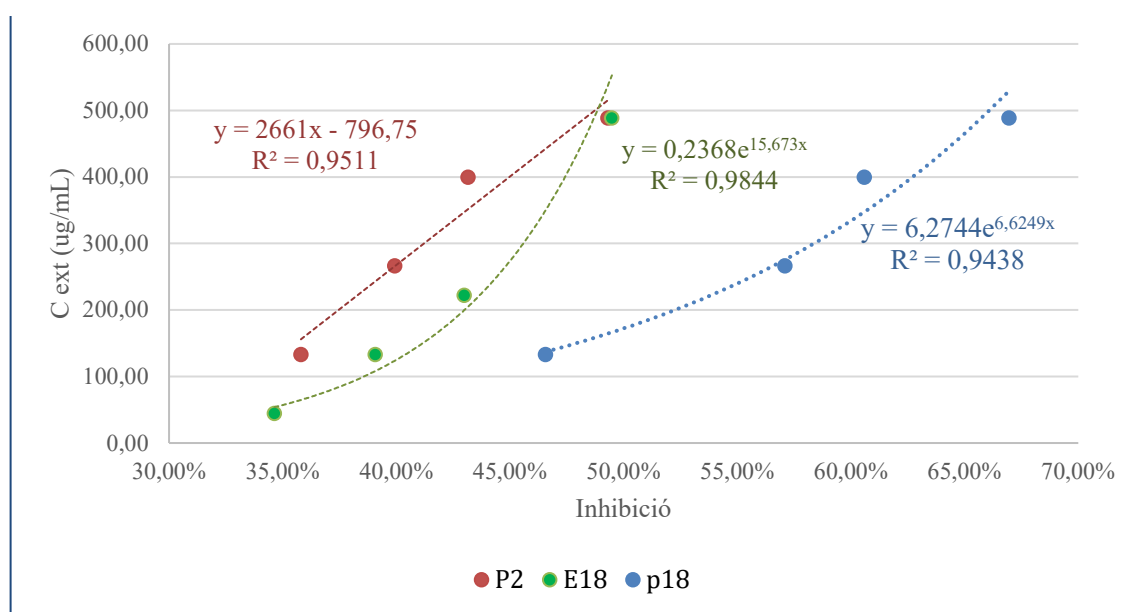


Figura 51: Corbes concentració extractes de closca sencera

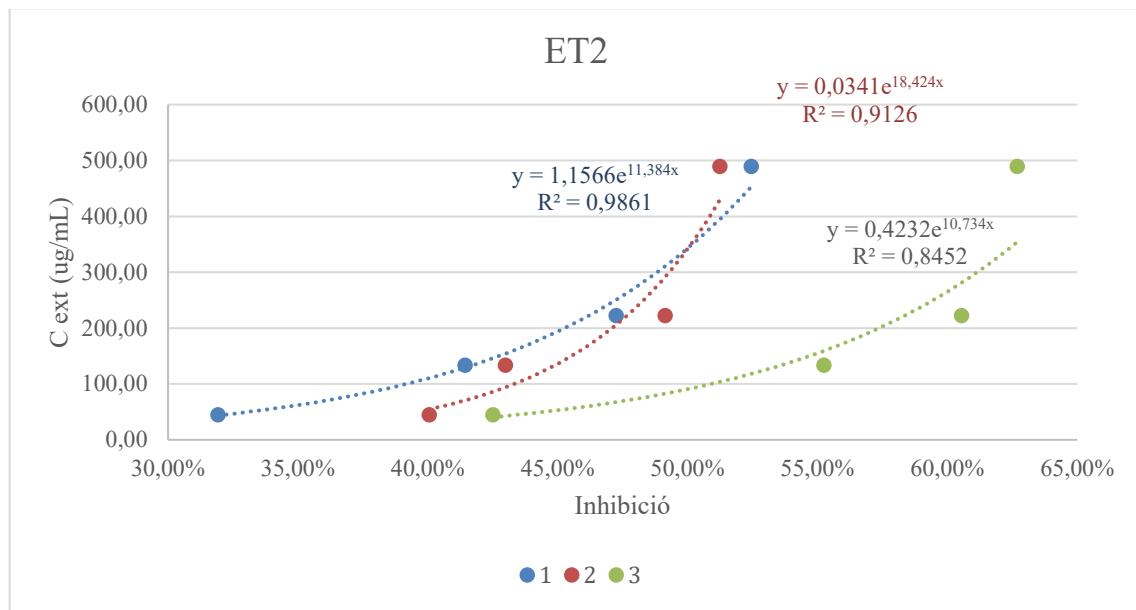


Figura 52: Corbes concertació de ET2

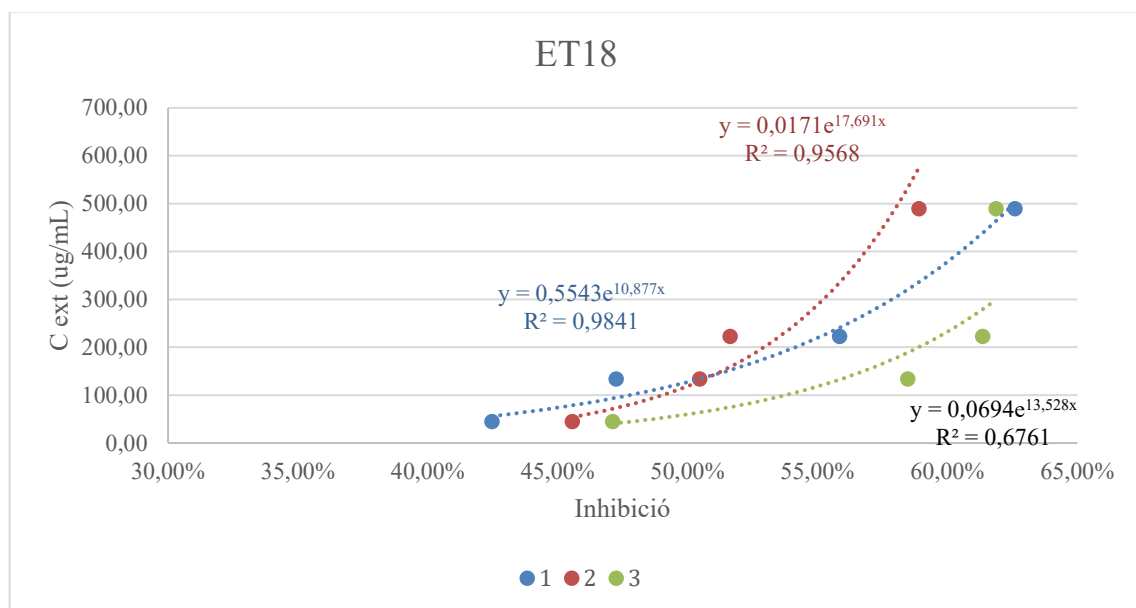


Figura 53: Corbes Concentració de ET18

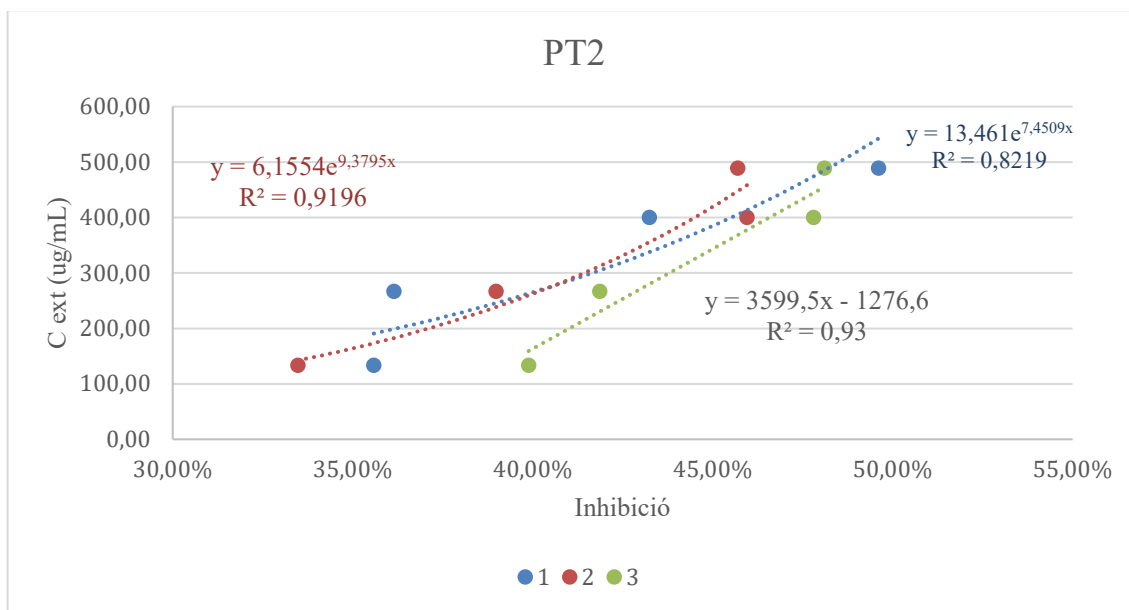


Figura 54: Corbes concentració PT2

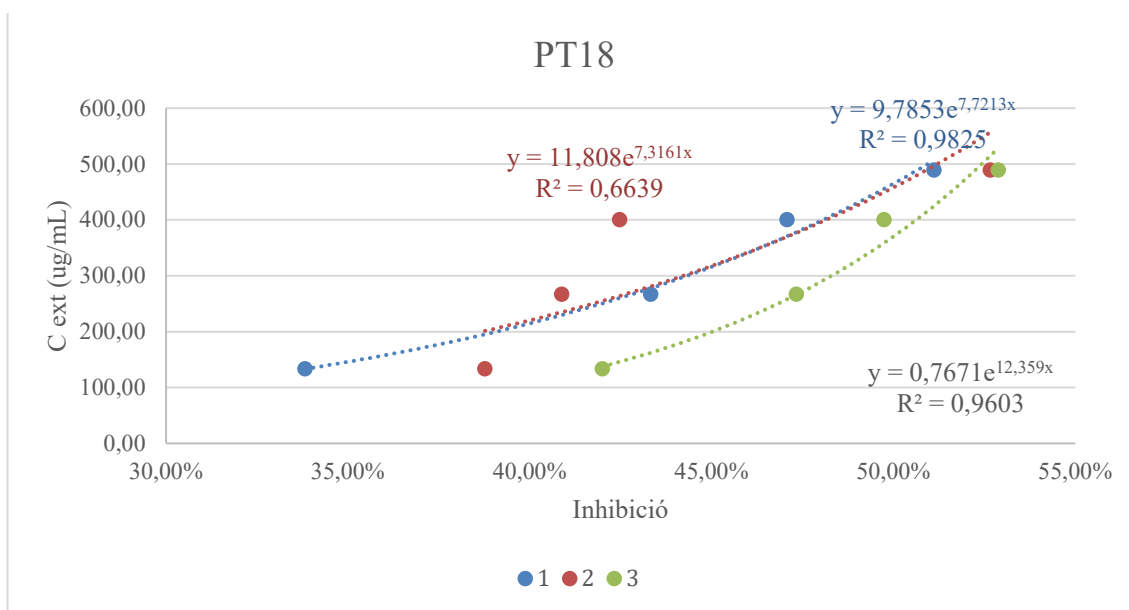


Figura 55: Corbes concentració PT18

A la Taula 9 es mostren els resultats expressats com a C50 (concentració necessària per inhibir el 50% de DPPH) calculats a partir de les funcions de les gràfiques 51,52,53 i 54.

Taula 9: Resultats DPPH C50

Mostra	Descripció	C (INH)	C50(ug/mL)	C50(ug/mL)
E18	Etanol 18 Sèrie 1	$0,2368 \cdot e^{15,673 \cdot INH}$	599,42	599,42
P2	Ph4 2 sèrie 1	$2661 \cdot INH - 796,75$	533,75	533,75
P18	Ph4 18 sèrie 1	$6,2744 \cdot e^{6,6249 \cdot INH}$	172,25	172,25
ET2	Etanol closca triturada 2h sèrie 1	$1,1566 \cdot e^{11,384 \cdot INH}$	342,92	299,71±73
	Etanol closca triturada 2h sèrie 2	$0,0341 \cdot e^{18,424 \cdot INH}$	341,57	
	Etanol closca triturada 2h sèrie 3	$0,4232 \cdot e^{10,734 \cdot INH}$	214,64	
ET18	Etanol closca triturada 18 h Sèrie 1	$0,5543 \cdot e^{10,877 \cdot INH}$	127,54	102,13±36
	Etanol closca triturada 18 h Sèrie 2	$0,017 \cdot e^{17,691 \cdot INH}$	118,73	
	Etanol closca triturada 18 h Sèrie 3	$0,0694 \cdot e^{13,528 \cdot INH}$	60,11	
PT2	Ph4 closca triturada 2 h Sèrie 1	$13,461 \cdot e^{7,4509 \cdot INH}$	558,50	583,84±76
	Ph4 closca triturada 2 h Sèrie 2	$6,1554 \cdot e^{9,3795 \cdot INH}$	669,87	
	Ph4 closca triturada 2 h Sèrie 3	$3599,5 \cdot INH - 1276,6$	523,15	
PT18	Ph4 closca triturada 18 h Sèrie 1	$9,7853 \cdot e^{7,7213 \cdot INH}$	464,76	431,02±52
	Ph4 closca triturada 18 h Sèrie 2	$11,808 \cdot e^{7,3161 \cdot INH}$	457,98	
	Ph4 closca triturada 18 h Sèrie 3	$0,7671 \cdot e^{12,359 \cdot INH}$	370,32	

Tal i com es pot veure a la taula anterior, les concentracions necessàries per inhibir el DPPH present en el medi son, independentment del temps d'extracció, 200 ug/mL per l'etanol triturat i 484 ug/mL pel PH4 amb closca triturada. Pel que fa les closques senceres, s'obté un CE50 de 352 ug/mL pel PH4 i 600ug/mL per l'etanol. Cal especificar que, com major sigui el valor de DPPH obtingut, menor serà el poder antioxidant, ja que es requerirà major concentració per inhibir els radicals lliures.

Pel que fa al tipus de solvent emprat, s'observen tendències contràries en funció de si la closca està triturada o no: en el cas d'estar triturada, l'etanol presenta un major potencial d'inhibició, en canvi, en el cas de ser sencera, el PH4 presenta un major potencial d'inhibició. Aquesta tendència està en línia amb els resultats de *Total polyphenol Content*, on passava el mateix. Cal dir, però, que només es disposa d'un sol resultat associat al E18, amb el qual aquest pot presentar molta desviació i no ser suficientment representatiu.

Pel que fa al DPPH en funció dels temps d'extracció, s'observa que en el cas del etanol triturat l'extracte de 18 hores presenta major potencial d'inhibició (300 ug/mL per 2h vs 100 ug/mL per 18h), el mateix ocorre amb el Buffer PH4 triturat; 538 ug/mL per 2h i 431 ug/mL per 18 h. Aquest comportament s'observa de forma més accentuada en el PH4 en closca sencera: 533 ug/mL per 2h i 172 ug/mL per 18h.

Tanmateix, si es comparen els DPPH en funció de les mides de closca, en el cas de l'etanol, els extractes obtinguts amb closca triturada sempre presenten un major potencial antioxidant que el de les closques senceres. En quant a la solució Buffer de PH4 amb temps d'extracció de 18 hores, les closques triturades presenten millors resultats (431 ug/mL per closca triturada i 172 ug/mL per closca sencera). Aquesta diferència no és tant notòria en el cas del PH4 amb un temps d'extracció de 2 hores (533 ug/mL per C.S i 538 ug/mL per C.T).

Resultats similars de DPPH s'han obtingut per Cardullo et al 2021 en extraccions de closques de festuc, on es van reportar valors de 239ug/mL utilitzant PH4 com a solvent i 11 ug/mL utilitzant Etanol-aigua al 50% w/w com a solvent. Aquests resultats estan en línia amb la tendència que s'ha obtingut pel tipus de solvent: les extraccions amb etanol-aigua presenten millors resultats. Així mateix, el valor obtingut no s'assimila gaire (200 ug/mL en el aquest cas i 11 ug/mL reportats), això es pot justificar perquè en aquest cas el temps de reacció va ser de 30 minuts mentre que en l'estudi reportat va ser de 120 minuts. Així mateix, en aquest cas es va fer servir una concentració de DPPH 0,15mM a una temperatura de 35°C de mentre que en l'estudi reportat era de 0,1mM a 25°C. Tanmateix, en el cas del PH4, s'observa la mateixa diferència; 239ug/mL reportats i 484 ug/mL en aquest cas. Cal esmentar que en un altre estudi utilitzant metanol com a extracte en closques i peles de festuc es van obtenir valors de DPPH pròxim a 137mg /g d'extracte, comparat amb l'estàndard de Trolox (Kilicic, 2016) [65] .

Així mateix, a la Figura 56, que engloba el resultats de les dues colorimetries DPPH i TPC, es pot observar que amb les dues probes s'observen les mateixes tendències, essent aquestes menys accentuades en el cas del P2 i el ET, on la diferència entre el TPC i DPPH és relativament més gran que en la resta. Tanmateix, s'observa que en les dues probes el temps d'extracció és directament proporcional al poder antioxidant i contingut total de polifenols: aquesta tendència és molt notòria en el cas del Etanol com closca triturada (ET) on el cas del PH4 amb closca sencera (P). Amb això es pot establir que les extraccions més òptimes són, per ordre decreixent; ET18 i P18. En addició, només pel cas de closques triturades, el solvent etanol presenta millors resultats.

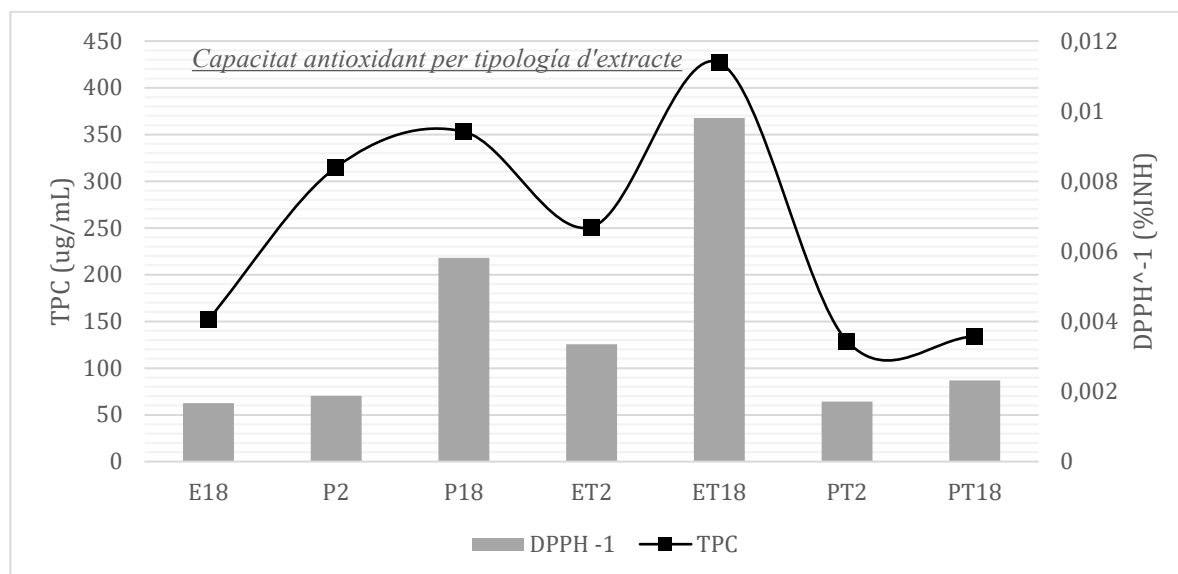


Figura 56: Capacitat antioxidant per tipus d'extracte,

6.2.- Recobriment de paper

6.2.1.- Caracterització del paper

Gramatge

S'ha determinat el gramatge del paper sense recobriment i amb recobriment pels diferents tipus d'extracte. El recobriment s'ha dut a terme sobre superfícies de 19x29cm i s'han aplicat 5mL de dilució. Les nanofibres de cel·lulosa utilitzades tenien una concentració de 0,5% (0,5g de nanocelulosa per 100g de solució) i la concentració d'extracte ha sigut del 1% màssic sobre el total. A la Taula 10 es mostra la massa, la superfície i el gramatge obtingut per a cada coating.

Taula 10: Gramatges recobriment

Mostra	Secció (dm ²)	m (g)	Gramatge (g/dm ²)
Sense Recobriment	2,00	2,0983	1,046
Nanocelulosa	0,25	0,2741	1,096
PT2	0,25	0,2855	1,142
ET18	0,25	0,2787	1,115
PT18	0,25	0,2717	1,087
ET2	0,25	0,2727	1,091
Mitjana			1,106±0,023

S'observa a la taula superior que el gramatge obtingut pel paper sense tractament és de 1,046 g/dm², aquest valor està en línia amb el gramatge especificat per l'etiqueta del proveïdor, que indica un valor de 105g/ m², tal i com es pot veure a la Figura 57. Per altra banda, el gramatge mitjà sec del paper recobert ha sigut de 1,106 g/dm², Amb això es pot definir que el contingut de recobriment sec és de:

$$1,106 - 1,046 = 60\text{mg/ dm}^2$$

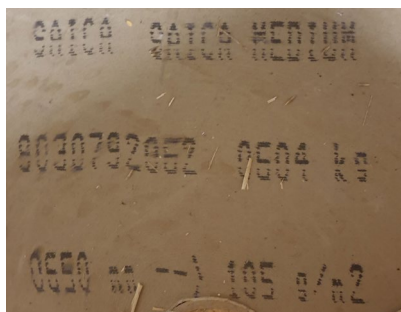


Figura 57: Propietats paper a recobrir

Aquests resultats es poden comparar per els reportats per Mazega et al 2022, on l'aplicació de

CNF al 2% suposava un augment de gramatge de 150mg/dm², aquesta diferència es pot explicar pel diàmetre de fil del cilindre aplicador, com també el tipus de paper a recobrir i la seva respectiva porositat, ja que el paper en el cas de l'estudi reportat tenia un gramatge original de 78,5g/m².

Extraccions

Petites fraccions de paper han sigut sotmeses a extraccions amb 3 diferents dissolvents; aigua, etanol 1/2 i una solució Buffer de pH4. Els extractes han sigut assecats fins a pes constant i pesats per tal d'obtenir el rendiment de l'extracció. La superfície de paper utilitzada ha sigut de 25cm² amb un volum de dissolvent de 50ml. La duració de l'extracció ha sigut de 24h. A la Taula 11 es mostren els rendiments de les extraccions de paper.

Taula 11: Extracció paper

Dissolvent	Mostra	M inicial (g)	M final (g)	M extracte (g)	η (mg extracte/dm ² paper)
Aigua	Etanol 2h	76,406	76,421	0,015	60
	Etanol 18h	41,861	41,875	0,014	56
	PH4 2h	61,406	61,431	0,025	100
	PH4 18h	151,351	151,362	0,011	44
Solució PH4	Etanol 2h	42,76	42,824	0,064	256
	Etanol 18h	52,808	52,899	0,091	364
	PH4 2h	55,313	55,391	0,078	312
	PH4 18h	64,078	64,095	0,017	68
Etanol 50%	Etanol 2h	42,252	42,255	0,003	12
	Etanol 18h	151,254	151,284	0,03	120
	PH4 2h	65,232	65,247	0,015	60
	PH4 18h	49,547	49,553	0,006	24

S'observa a la taula anterior que no hi ha cap correlació entre el dissolvent emprat en l'extracció de paper i el rendiment de la operació: en el cas d'utilitzar aigua els valors de rendiment poden variar des de 44 mg/dm² fins a 100 mg/dm², el mateix passa amb Etanol aigua, on poden variar de 24 mg/dm² fins a 120 mg/dm². El que si es pot observar és un rendiment relativament alt en el cas de fer servir PH4 com a solvent, presentant valors mitjans de 250 mg/dm². Això es podria deure a la solubilitat de cel·lulosa i altres compostos en medis àcids. Tampoc existeix cap correlació entre la tipologia d'extracció de les closques i els dissolvent fet servir per al paper. Aquestes incongruències entre resultats indiquen que el rendiment de l'extracció del paper depèn d'altres variables no contemplades en l'estudi, com poden ser desajustos en el cilindre d'aplicació, viscositat de la suspensió, o una dispersió de no homogènia de la suspensió. Els resultats, cal dir, que també poden estar subjectes a errors, entre ells d'anàlisi (amb els equips utilitzats com ara la balança analítica) o errors humans.

4.2.2.- Angle de contacte amb aigua

A la Taula 12 es mostren els angles de contacte obtinguts entre els papers recoberts i una gota d'aigua de 0,01 µL a 90 graus al cap de 30 segons. Els resultats s'han classificat per nombre de capes que s'han aplicat. L'angle de contacte obtingut per al paper sense cap recobriment ha sigut de 0 graus, ja que la gota va ser absorbida immediatament. Pel paper recobert amb una sola capa de CNF, en canvi, s'ha obtingut un valor de 39,65 graus. Pel que fa la nomenclatura de les mostres, els 2 primers dígitos fan referència al dissolvent del extracte (ET o PT), mentre que els següents 2 o 1 dígitos indiquen la duració de la extracció (2 o 18 hores). Els dígitos CR o NCR indiquen que la aplicació si s'ha realitzat amb el cilindre fixat o el cilindre sense fixar, respectivament. El dígit que precedeix la lletra C fa referència al nombre de capes aplicades. Aquesta nomenclatura també aplica als resultats de la permeabilitat al aire.

Taula 12: Angle de contacte amb aigua

N. Capes	Mostra	Angle contacte(°)
1	ET181CR	40,83
	ET21CNR	54,34
	ET21CNR	45,48
	ET21CR	48,65
	PT181CR	28,08
	PT21CNR	44,42
	Mitjana: 43,63 ± 8,87	
2	ET182CR	57,99
	ET22CR	62,09
	ET22CR	26,66
	PT182C	46,46
	PT182CNR	97,86
	PT182CR	26,16
	PT22CNR	91,73
	PT22CR	69,44
Mitjana: 59,80 ± 26,65		
3	ET183C	96,77
	PT23CP	95,56
Mitjana: 96,16 ± 0,85		

S'observa a la taula anterior que l'angle de contacte format entre el paper i la gota d'aigua és directament proporcional al nombre de capes: aplicant 1 sola capa s'obtenen angles mitjans de 43,6 graus, mentre que aplicant dues capes s'obtenen 59,8 graus i, per tres capes, 96,2 graus. Cal precisar, també, que els valors associats a 2 capes d'aplicació presenten una dispersió molt alta. L'angle màxim obtingut ha sigut 96,77, associat al Etanol de 18h amb 3 capes. Es pot veure que en cas d'aplicar una tercera capa, s'observa un augment molt accentuat

en el canvi de l'angle; es passa d'una mitjana de 59 a 96, mentre que la diferència d'aplicar 1 o 2 capes no és gaire notòria.

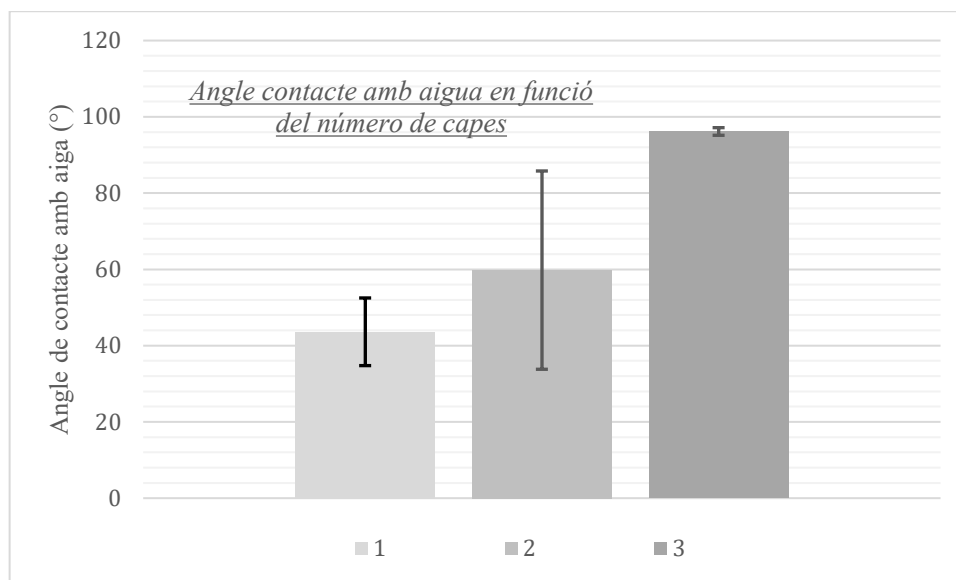


Figura 58: Angle de contacte [capes aplicades]

Aquests resultats es poden comparar amb els obtinguts per Mazega et al 2022, en els quals mitjançant un recobriment de CNF al 2% sobre un paper de gramatge 78 g/m², produït a partir de pasta kraft de fusta blanquejada, es van obtenir angles de 45 graus al cap de 30 segons i 40 graus al cap de 60 segons, mentre que en aquest cas s'han obtingut angles de 43,63graus per a una sola capa. La petita diferència es pot deure al tipus de paper emprat i el seu gramatge, com també pot ser el tipus de procediment utilitzat.

Si es comparen els angles mitjans obtinguts amb l'angle que va presentar el paper sense recobrir, es veu que es passa d'un comportament totalment hidrofílic (0 graus) a un lleugerament hidrofòbic (60 graus). Aquests resultats permeten establir que l'aplicació de capes de nano-cel·lulosa augmenta el comportament hidrofòbic del paper. Encara que aquest efecte sembli contradictori ja que els CNC són hidròfils a causa dels seus grups OH, en diversos estudis han demostrat ser efectius per augmentar la resistència al aigua de matrius hidròfiles com l'alginat (Abdollahi, 2013), quitosà (Khan, 2012) o el midó (Dufresne, 2000). Aquest efecte de resistència al aigua s'ha atribuït al fort enllaç d'hidrogen que interacciona entre les CNF i el suport, millorant la cohesió del material, i també a la alta cristalinitat dels CNF (De Azeredo, 2017) [66].

Pel que fa al tipus d'extracció utilitzat, no s'observa cap correlació entre l'angle de contacte i el dissolvent de l'extracció o el temps d'extracció, per tant es considera que aquestes variables no afecten al resultat en aquest estudi. Per altra banda, l'addició d'extractes amb polifenols no sembla ser que afecti la resistència al aigua, ja que aplicant únicament 1 capa de CNF s'obté

un angle de 39,65 graus mentre que addicionant extractes es poden obtenir valors més elevats (ET21CNR : 45,48 graus) o més baixos (PT181CR: 28,08). Tanmateix, en un estudi sobre l'efecte de l'adició d'extractes fenòlics a suspensions de recobriment amb CNF, es va establir que l'extracte podia tant millor com empitjorar les propietats barrera contra aigua: l'àcid tànnic, els polifenols presents en el té o el extractes de fulles de bambo van millorar les propietats barrera contra aigua, mentre que els extractes de fulles de Guava, extractes de té verd o els polifenols provinents de peles de magrana van empitjorar les propietats barrera contra l'aigua (Zhu, 2021) [67].

6.2.3.- Permeabilitat al aire

A la Taula 13 es representen el valors obtinguts de la permeabilitat al aire dels papers recoberts amb CNF + extracte. Els resultats s'han classificat per número de capes aplicades (taula esquerra, i tipologia d'extracte, taula dreta). Els valors s'expressen en temps (segons) necessaris perquè 100cm³ d'aire passin a través de 6,45 cm². La permeabilitat del recobriment amb només CNF va ser de 30,2s.

Taula 13: Permeabilitat al aire

Per extracte			Per capes		
Extracte	Tipus	Permeabilitat(s)	N. capes	Tipus	Permeabilitat(s)
ET18,	ET183CR	35,89	1	ET181CR	35,16
	ET181CR	35,16		ET21CNR	26,57
	Mitjana: 35,52 ± 0,51			ET21CR	28,44
ET2	ET21CNR	26,57		ET21CNR	26,01
	ET21CR	28,44		ET21CR	22,28
	ET22CNR	32,2		PT181CNR	27,33
	ET22CR	26,24		PT181CNR	26,65
	ET21CNR	26,01		PT181CR	25,15
	ET241CR	22,28		PT21CNR	29,99
	ET22CR	30,35		Mitjana: 27,51 ± 3,58	
Mitjana: 27,44 ± 3,24		ET22CNR	32,20		
PT18	PT181CNR	27,33	2	ET22CR	26,24
	PT182CNR	29,16		ET22CR	30,35
	PT182CR	37,56		PT182CNR	29,16
	PT183CNR	41,36		PT182CR	37,56
	PT1851CNR	26,65		PT22CNR	34,39
	PT1851CR	25,15		Mitjana: 31,65 ± 4,00	
	Mitjana: 31,20 ± 6,63			ET183C	35,89
PT2	PT21CNR	29,99	3	PT183CP	41,36
	PT22CNR	34,39		PT23CP	32,10
	PT23CP	32,1		Mitjana: 36,45 ± 4,66	
Mitjana: 32,16 ± 2,20					

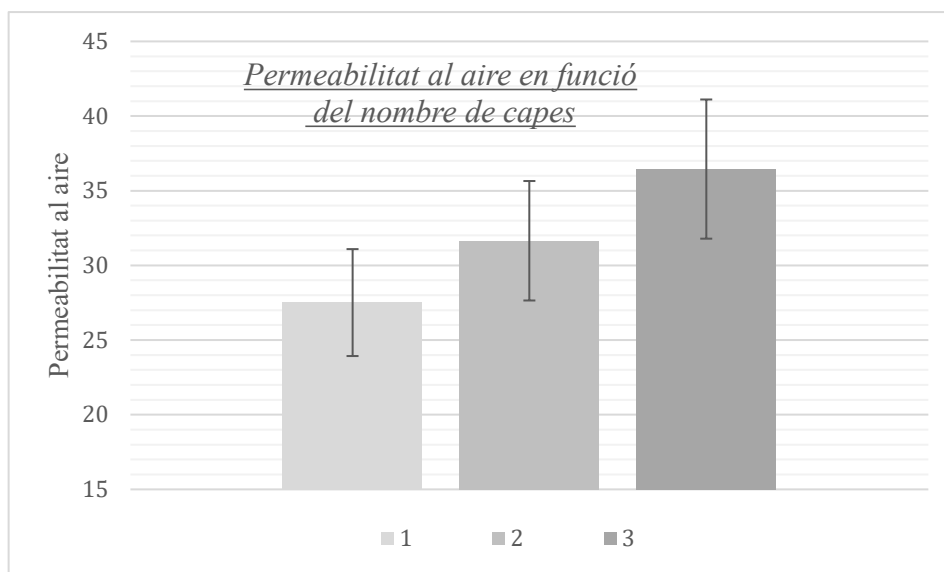


Figura 59: Permeabilitat [n.capes]

S'observa a la taula superior que el nombre de capes aplicades de recobriment amb nanocel·lulosa, igual que en el cas de l'angle de contacte, té un clar efecte sobre les propietats barrera contra gasos. En el cas d'aplicar una sola capa, s'obtenen valors pròxims a 27,51s, en canvi, aplicant 3 capes, s'obtenen permeabilitats de 36,45s, augment un 32% el valor de la permeabilitat. Així mateix, si s'observa la

Figura 60, en el qual es pot veure la permeabilitat en funció del tipus d'extracció, es veu que s'obtenen unes desviacions i errors molts alts, tot i així, es pot veure que el recobriment amb etanol-18hores presenta una permeabilitat més alta que la mitjana.

Una tendència igual s'ha obtingut per en estudi realitzat per Ehman et al 2019, en el qual es va reportar que el recobriment amb CNF disminuïa la permeabilitat del aire de valors de 2,10 $\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$ fins a 0,59 $\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$ [68]. Aquest efecte és degut a la disminució de la mida del porus del paper després de l'aplicació de CNF, ja que aquestes cavitats s'emplenen per fibrils de nanocel·lulosa. Això dificulta el pas de l'aire a través del paper (Ehman, 2019).

Així mateix, no s'observa cap correlació entre la metodologia d'aplicació (cilindre fixe o mòbil) amb els resultats de permeabilitat, tot i que es pot formular que l'aplicació amb cilindre fixe permetria tenir una pressió constant durant tota l'aplicació i faria que el recobriment dels porus fos més eficient i ràpid.

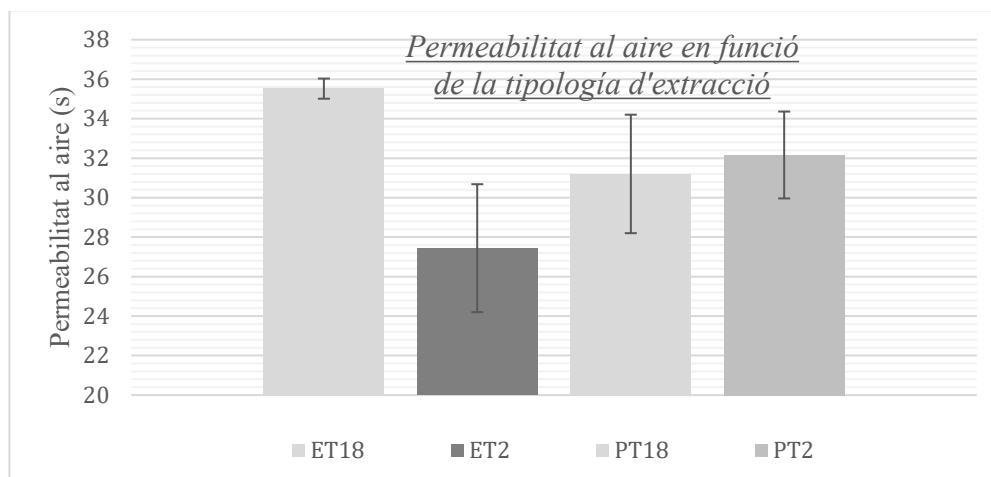


Figura 60: Permeabilitat [tipus extracció]

6.2.4.- Anàlisi colorimètric TPC

Per tal de determinar la capacitat antioxidant del paper tractat s'ha realitzat una extracció de 0,2 g de paper recobert amb 5mL de solució etanol aigua al 50% v/v. L'extracció s'ha dut a terme en tubs d'assaig i ha tingut una duració de 72h. El extractes obtinguts s'han fet reaccionar amb F-C i les absorbàncies obtingudes s'han analitzat al espectrofotòmetre a 750nm. Aliquotes d'àcid gàl·lic s'han fet servir per establir una recta de calibratge de l'absorbància en funció de la concentració de GEA. Com que les proves de TPC s'han realitzat en 3 series diferents, a mesura que es preparava el recobriment, per a cada sèrie s'ha obtingut una recta de calibratge diferent. A la Taula 14 es mostren les absorbàncies obtingudes i a la Figura 61 es mostren les rectes de calibratge obtingudes. S'ha definit una tendència lineal ja que és la que presenta una millor regressió.

Taula 14: Patrons TPC Coating

	Mostra	Descripció	Absorbància	V _{GEA} (µL)	M _{GEA} (mg)
Sèrie 1	CP25	Control positiu 25uL GEA	0,114	25	0,025
	CP50	Control positiu 50uL GEA	0,135	50	0,050
	CP100	Control positiu 100uL GEA	0,186	100	0,100
	CP150	Control positiu 150uL GEA	0,219	150	0,150
	CP200	Control positiu 200uL GEA	0,253	200	0,200
	CN	Control negatiu	0,081	0	0,000
Sèrie 2	CP30	Control positiu 30uL GEA	0,121	30	0,030
	CP70	Control positiu 70uL GEA	0,149	70	0,070
	CP150	Control positiu 150uL GEA	0,183	150	0,150
	CP250	Control positiu 250uL GEA	0,225	250	0,250
	CN	Control negatiu	0,072	0	0,000
Sèrie 3	CP50	Control positiu 50uL GEA	0,088	50	0,050
	CP100	Control positiu 100uL GEA	0,101	100	0,100
	CP150	Control positiu 150uL GEA	0,116	150	0,150
	CN	Control negatiu	0,008	0	0,000

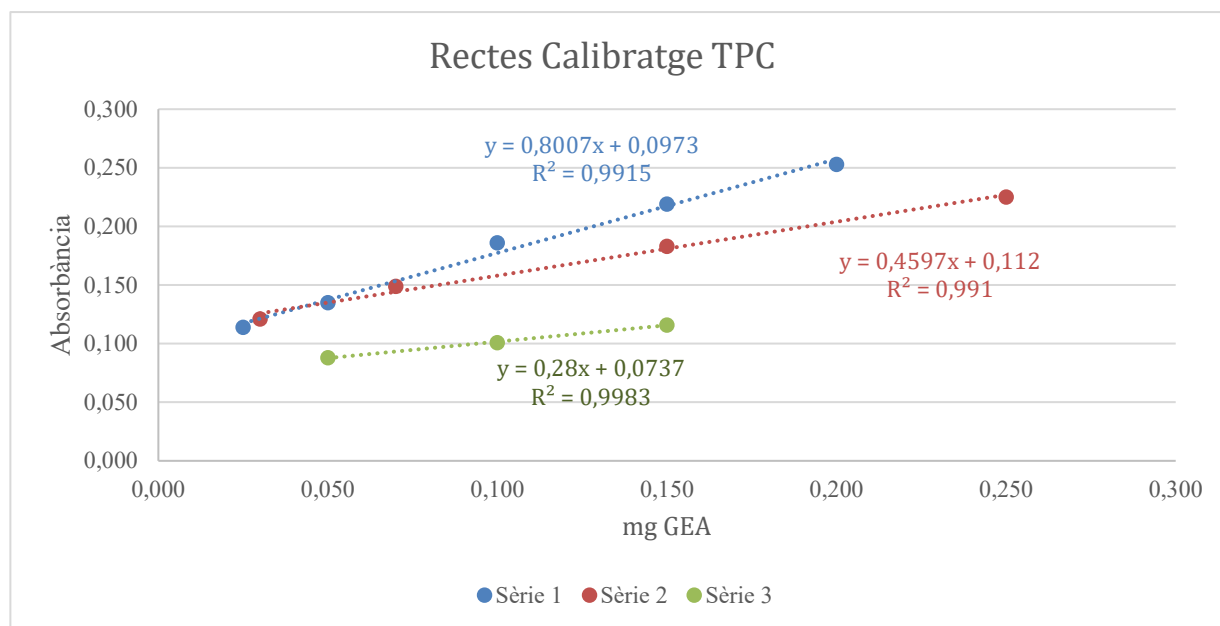


Figura 61: Rectes Calibratge TPC

$$\text{Sèrie 1: } A = 0,8007 \cdot M_{GEA} + 0,0973$$

$$\text{Sèrie 2: } A = 0,4597 \cdot M_{GEA} + 0,112$$

$$\text{Sèrie 3: } A = 0,28 \cdot M_{GEA} + 0,0737$$

On :A és l'absorbància

M_{GEA} és la massa de GEA en mg

Les funcions anteriors permeten obtenir el pes equivalent d'àcid gàl·lic que conté el recobriment del paper, coneixent l'absorbància. El pes de recobriment sec obtingut ha sigut de 0,00055147g, obtingut a partir de la diferència de pes entre el paper recobert i sense recobrir i la porció de paper extreta , tal i com es pot observar a la següent equació (18):

$$250\mu\text{L}_{mostra} \cdot \frac{0,272g_{paper\ recobert} - 0,257g_{paper}}{0,272g_{paper\ recobert}} \cdot \frac{0,2g_{paper}}{5000\mu\text{L}_{solvent}} = 0,55147mg \quad (18)$$

A la es mostren les absorbàncies obtingudes per a cada tipologia de recobriment i els resultat de TPC expressat com a mg d'àcid Gàl·lic equivalent per gram de recobriment sec. Els resultats s'han classificat per tipologia d'aplicació (cilindre fix o mòbil), tipus d'extracte i número de capes.

Taula 15: TPC en paper recobert.

Cilindre Aplicació	Tipus Extracció	N. capes	Sèrie	Absorbància	Absorbància corregida	M _{GEA EQ} (g)	M _{recobr. sec} (mg)	TPC (mgGEA/g recobr sec)
Fixe	ET2	1	1	0,201	0,120	0,02835	0,551471	51,41
		2	1	0,208	0,127	0,03709	0,551471	67,26
	ET18	1	1	0,206	0,125	0,03459	0,551471	62,73
		2	1	0,217	0,136	0,04833	0,551471	87,64
		3	3	0,0985	0,0905	0,06000	0,551471	108,80
	PT2	1	1	0,198	0,117	0,02460	0,551471	44,61
		2	1	0,245	0,164	0,08330	0,551471	151,05
		3	3	0,1058	0,0978	0,08607	0,551471	156,08
	PT18	1	1	0,193	0,112	0,01836	0,551471	33,29
		2	1	0,207	0,126	0,03584	0,551471	65,00
		3	3	0,112	0,104	0,10821	0,551471	196,23
	Mòvil	ET2	1	1	0,194	0,113	0,01961	0,551471
2			1	0,253	0,172	0,09329	0,551471	169,17
ET18		1	1	0,200	0,119	0,02710	0,551471	49,14
		2	2	0,249	0,177	0,14140	0,551471	256,40
PT2		1	1	0,198	0,117	0,02460	0,551471	44,61
		2	1	0,240	0,159	0,07706	0,551471	139,73
PT18		1	1	0,225	0,144	0,05832	0,551471	105,76
		2	1	0,238	0,157	0,07456	0,551471	135,20

S'observa a la taula superior i a la

Figura 62 que el nombre de capes aplicades és directament proporcional al Total Polyphenol Content obtingut: en el cas del ET2 fixe, per exemple, es passa de valors de 51mgGEA per un capa a 67,26 mgGEA per 2 capes. El mateix passa en el cas del ET2 en cilindre mòbil, on es passa de 35 mgGEA per 1 capa a 170 mg/GEA per dues capes. Això es pot justificar per la quantitat total d'extracte que s'apliquen al paper; en el cas d'aplicar 2 capes s'estarien aplicant el doble que en el cas d'una sola capa. Pel que fa als resultats obtinguts amb cilindre fixe, s'observa que a majors temps d'extracció, major és el potencial antioxidant de l'extracte, fenomen que també s'observava en els apartats anteriors. Aquest canvi és molt

accentuat en el cas de ET18 amb cilindre mòbil, on es passa de un TPC de 49mgGEA a 256mg/GEA per 2 capes.

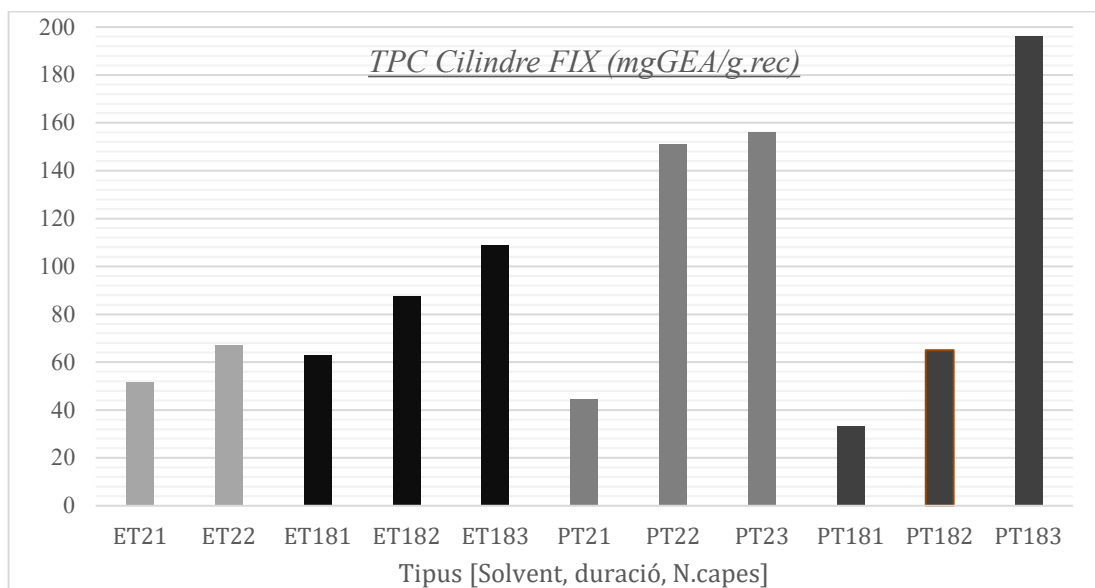


Figura 62: TPC Recobriment cilindre fix

Es pot observar també que, en el cas del cilindre fixe, les extraccions amb solvent de PH4 presenten valors de TPC més elevats que les extraccions amb Etanol-aigua 50%w/w. En canvi, utilitzant un cilindre mòbil, l'etanol presenta millors propietats antioxidants, seguint la tendència obtinguda anteriorment l'apartat d'extractes. Així mateix, cal indicar que utilitzant un cilindre mòbil s'obtenen valors de TPC lleugerament més alts que en les aplicacions amb cilindre fixe. Això pot ser degut a que quan el cilindre no està fixat, el volum de la suspensió no es dispersi correctament i s'apliqui una capa molt més gruixuda que quan el cilindre està immobilitzat.

Aquests resultats es poden comparar amb els obtinguts en un estudi realitzat per Ming et al.2020, on es va aplicar extractes de té verd com a recobriment de paper i films juntament amb sèrum de proteïna de peix, on es van reportar valors de TPC de 3 mg de GAE per g de film, utilitzant 0,3mL d'extracte de paper amb 2,5mL de reactiu de Folin-Cicolateau i 2ml de Carbonat sòdic amb una reacció de 5 minuts a 50 graus. Suposant que en aquest cas (on el TPC s'expressa per g de recobriment sec) el recobriment suposa el 5% del paper, el TPC obtingut seria de 5mgGEA/g de paper. Amb això s'obtidria un valor major al reportat per Ming et. Al 2020 (3mgGEA/g film). Aquesta diferència pot ser deguda que en aquest cas la reacció s'ha dut a terme durant 120 minuts a temperatura ambient mentre que en la de l'estudi reportat s'ha dut a terme durant 5 minuts a 50 graus centígrads. Caldria conèixer la cinètica de la reacció per comparar degudament els resultats.

6.2.5.- Prova DPPH

A la Taula 16 es mostren els resultats obtinguts de DPPH per un assaig a 35C i 120', juntament amb les absorbàncies obtingudes a una longitud d'ona de 515nm. La reacció s'ha dut a terme amb 2ml de DPPH 0,1mM i 250 µL de mostra. Els resultats s'han expressat com a % d'inhibició per 10mg de paper recobert, de un medi de 3,5mL a amb una concentració de 0,05714mM. Els 10 mg de paper recobert equivalen als 250 µL utilitzats de l'extracció de 5mlx0,2g, tal i com es pot veure a la equació 19. La nova concentració de DPPH s'ha calculat segons la equació 20:

$$250 \cdot 10^{-6}L \cdot \frac{0,2g_{paper}}{5 \cdot 10^{-3}L_{dissolvent}} = 10mg_{paper} \quad (19)$$

$$C_{DPPH} = \frac{0,1mM \cdot 2mL}{3,5mL} = 0,05714mM \quad (20)$$

Taula 16: Resultats DPPH Coating

Tipus Mostra	Mostra	Absorbància	Absorbància corregida	% Inhibició DPPH	% Inh DPPH
Etanol 2h 1 Capa	ET21CNR	0,677	0,443	58,71%	56,84%±1,45
	ET21CR	0,695	0,461	57,04%	
	ET21CR	0,73	0,45	56,40%	
	ET21CNR	0,742	0,462	55,23%	
Etanol 2h 2 Capes	ET22CNR	0,683	0,449	58,15%	59,69%±4,11
	ET22CR	0,7	0,466	56,57%	
	ET22CR	0,648	0,368	64,34%	
Etanol 18h 1 Capa	E181CNR	0,775	0,541	49,58%	48,65%±1,32
	E181CR	0,795	0,561	47,72%	
Etanol 18h 2 Capes	ET182CR	0,611	0,331	67,93%	67,93%±0,00
PH4 2h 1 Capa	PT21CNR	0,718	0,484	54,89%	54,29%±0,86
	PT21CR	0,731	0,497	53,68%	
PH4 2h 2 Capes	PT22CNR	0,718	0,484	54,89%	52,14%±3,89
	PT22CR	0,777	0,543	49,39%	
PH4 18h 1 Capa	PT181CNR	0,721	0,487	54,61%	52,19%±5,44
	PT181CR	0,677	0,443	58,71%	
	PT181CR	0,825	0,545	47,19%	
	PT181CNR	0,814	0,534	48,26%	
PH4 18h 2 Capes	PT182CNR	0,764	0,53	50,61%	50,75%±2,58
	PT182CR	0,734	0,5	53,40%	
	PT182C	0,814	0,534	48,26%	
PH4 18h 3 Capes	PT183C	1,367	0,302	71,64%	71,64%±0,00
Etanol 18h 3 Capes	ET183C	1,273	0,208	80,47%	80,47%±0,00
PH4 2h 3 Capes	PT23C	1,248	0,183	82,82%	82,82%±0,00

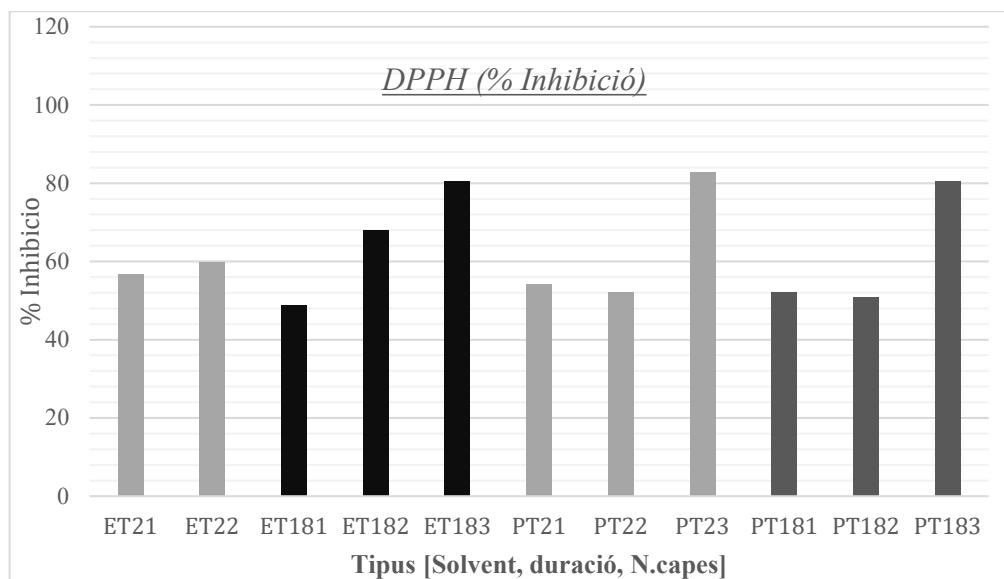


Figura 63: DPPH Recobriments

Pel que fa als resultats obtinguts a la taula superior, es pot observar que el número de capes aplicades és directament proporcional al percentatge d'inhibició de DPPH, tal i com ocorre en l'apartat de TPC anterior. A títol d'exemple, es pot observar com en el cas del ET18 on aplicant només un recobriment s'obté un percentatge d'inhibició del 48%, mentre que aplicant dos capes s'assoleix una inhibició del 67%. Així mateix, s'observa que les inhibicions per als papers amb 3 capes assoleixen valors pròxims al 80%. La variació de la inhibició no presenta una tendència lineal a mesura que s'augmenten el nombre de capes ja que la reacció de DPPH és de 2n ordre [69] i presentarà una tendència exponencial en funció de la concentració en el medi. En alguns casos, però, s'obtenen inhibicions superiors aplicant 1 una sola capa en comptes de dues, com és el cas del PT2 on s'obté un 54% per una capa i un 52% per dues capes. Cal indicar que aquesta diferència és molt petita i ambdós valors presenten una desviació estàndard considerable.

Pel que fa a la tipologia d'extracte, en el cas d'utilitzar PH4, no s'observen diferències entre els temps d'extracció; tant per 2h d'extracció com per 18 hores s'observen resultats molts semblants. En canvi, quan el solvent és etanol, s'aprecia un lleuger augment de la inhibició quan es tracta de 18h només en el cas de 2 capes. Amb això es pot dir que el temps d'extracte, a diferència dels anàlisis colorimètrics anteriors, no és una variable que afecti gaire el potencial antioxidants d'aquest estudi. Pel que fa al solvent emprat, es pot observar com l'etanol presenta valors lleugerament més elevats en el cas de 2 hores, però tant l'etanol com el PH4 presenten valors molt semblants.

Resultats semblants s'han obtingut en un estudi realitzat per Ming et al.2020, on es va aplicar extractes amb compostos polifenòlics provinents de té verd com a recobriment de paper juntament amb sèrum de proteïna d'origen pecuari, on es van reportar valors d'inhibició pròxims al 90%, emprant 3mL d'extracte de paper amb 1mL de DPPH etanòlic 0,1mM, essent la concentració de l'extracte del 3% w/w sobre el sèrum de proteïnes (Syahida, 2020) [70]. La diferència entre aquests resultats pot ser deguda a la concentració d'extracte emprada ja que en aquest cas només es van aplicar 200 µL d'extracte de paper en compte de 3mL.

A la gràfica de la Figura 64 es poden observar els resultats de ambdues colorimetries del paper d'extracte, on es pot veure que en els dos anàlisis es segueix la mateixa tendència: la capacitat antioxidant és directament proporcional al nombre de capes aplicades. La duració de la extracció i el el tipus de solvent, en canvi, no segueixen les mateixes tendències, encara que es pot dir que els resultats del DPPH són tots molt semblants i en el TPC es presenta més variabilitat.

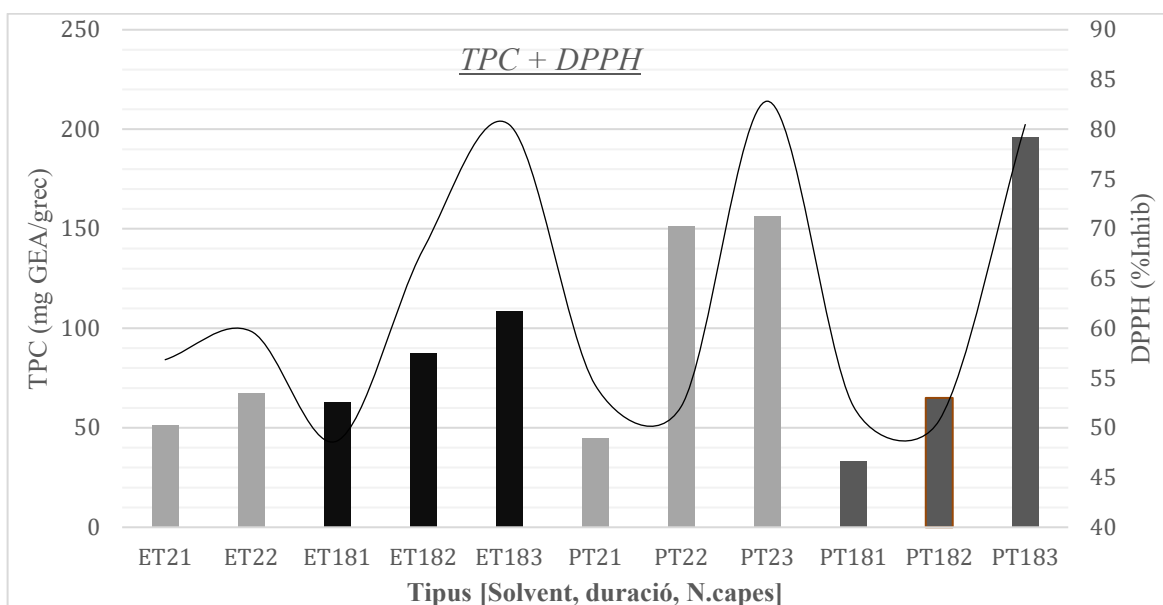


Figura 64: TPC i DPPH per tipologia de Recobriments

6.3. - Materials Compòsits

6.3.1.- Densitat del compòsit mitjançant picnòmetre

El volum d'aigua que va poder contenir el picnòmetre sec va ser de 49,707ml, essent el pes del picnòmetre omplert amb aigua de 81,8299g. La densitat de l'aigua a a 22°C es va estimar

a 0,9978 g/cm³ mitjançant taules. La Taula 17 mostra el càlcul de la densitat del compòsit ρ_c .

Taula 17: Densitat compòsit

	% m/m	m_p (g)	m_{p+c} (g)	m_{p+c+a} (g)	m_c (g)	$m_a disp$ (g)	$V_a disp$ (cm ³)	ρ_c (g/cm ³)
ET	5	32,4477	37,452	79,5344	5,0043	7,2998	7,3155	0,6841
	10	32,4477	37,4497	79,5005	5,002	7,3314	7,3471	0,6808
	15	32,4477	37,4514	79,386	5,0037	7,4476	7,4636	0,6704
PH4	5	32,4477	37,453	78,9204	5,0053	7,9148	7,9318	0,6310
	10	32,4477	37,4491	78,806	5,0014	8,0253	8,0425	0,6219
	15	32,4477	37,4561	78,5488	5,0084	8,2895	8,3073	0,6029
BIOPE + MAPP		32,4477	37,4498	80,0879	5,0021	6,7441	6,7586	0,7401

S'observa a la taula superior que la densitat mitja del compòsit ha sigut de 0,648±0,03 g/cm³, mentre que la densitat del BioPe i el MAPE ha sigut de 0,74g/cm³. La densitat del BioPe especificada en la fitxa del proveïdor es de 0,995g/cm², però en aquest cas s'obté una densitat lleugerament inferior. Això pot ser degut a que l'agent d'acoblament presenti una densitat petita que faci disminuir la densitat del conjunt. Pel que fa a la densitat del compòsit, tenint en compte que el BioPE i el Mape presenten valors de 0,74g/cm³, es pot deduir que el reforç tindrà una densitat bastant petita.

Aquests resultats es poden comparar amb els obtinguts per Salasinzka et al. 2016 on es va analitzar la densitat d'un compòsit amb closques de festuc en una matriu de polietilè d'alta densitat amb una concertació del 15% w/w obtenint valors de 0,99g/cm³. La diferències entre els resultats obtinguts en aquest assaig i els reportats per Salasinzka pot ser deguda a les propietats del festuc com és, per exemple, la seva densitat pel percentatge d'humitat.

6.3.2.- Densitat del reforç

La densitat absoluta de càrrega (ρ_f) s'ha deduït segons la següent equació:

$$\rho_f = \frac{-\rho_c \cdot \rho_m \cdot w_f}{w_m \cdot \rho_c - \rho_m} \quad (21)$$

On:

- ρ_c , ρ_m i ρ_f són les densitats del compòsit, la matriu i el reforç en g/cm^3 , respectivament
- w_c , w_m i w_f són la fracció massica del compòsit, la matriu i el reforç en %w/w, respectivament.

Amb l'equació 21 s'han obtingut els valors de densitat de la càrrega de la Taula 18.

Taula 18: Densitat Reforç

	ρ_m (g/cm^3)	ρ_c (g/cm^3)	w_f (w/w)	w_m (w/w)	ρ_f (g/cm^3)
ET 5%	0,7401	0,6841	0,05	0,95	0,2805
ET 10%	0,7401	0,6808	0,1	0,9	0,3956
ET 15%	0,7401	0,6704	0,15	0,85	0,4371
				Mitjana	0,3711 ± 0,08
PH4 5%	0,7401	0,6310	0,05	0,95	0,1661
PH4 10%	0,7401	0,6219	0,1	0,9	0,2551
PH4 15%	0,7401	0,6029	0,15	0,85	0,2940
				Mitjana	0,2384 ± 0,06

La densitat de la ferradura de closca de festuc obtinguda és de mitjana 0,305 g/cm^3 , un valor que justifica la baixa densitat del compòsit obtinguda anteriorment. Aquest valor és relativament baix en comparat amb altres fibres naturals com ara la fibra de cotó que presenta densitats de 1,5 g/cm^3 o fibra carbó, que presenta valors de 1,4 g/cm^3 .

Valors de closca de festuc similars s'han obtingut en l'article de Salasinska et al 2016 [71] on es comenta que les closques de festuc cruas assoleixen una densitat de 1,4378 g/cm^3 . No obstant, controlant la humitat del 5% a 20%w/w de les closques, Maghsoudi et el 2010 [72] van obtenir densitats de 0,458-0,575 g/cm^3 . A més, Razavi et al 2007 [73] va obtenir rangs de densitats comparables incrementant la densitat fins a un 40%. Com que les closques estudiades han estat a l'estufa durant més de 5 dies, la seva humitat es pot aproximar al 0%, per tant la densitat obtinguda de 0,3 g/cm^3 s'aproxima als resultats literaris.

6.3.3.- Índex de fluïdesa

A la Taula 19 s'observen els resultats del Melt Flow Index (MFI) dels compòsits amb matriu de BioPE SHA7260 Green HDPE (*Braskem*®) obtinguts per a una temperatura de 190 °C.

Taula 19: MFI compòsits

	Mostra	<i>t</i> (s)	<i>m</i> (g)	MFI (g /10 min ⁻¹)
BioPe+MAPP	1	63,68	1,7	16,02
	2	59,98	1,7	17,01
	Mitjana →			16,50 ± 0,7
PH4 5%	1	69,98	1,7	14,58
	2	68,83	1,7	14,82
	Mitjana →			14,7 ± 0,2
PH4 10%	1	74,12	1,5	12,14
	2	67,92	1,5	13,25
	Mitjana →			12,7 ± 0,8
PH4 15%	1	85,59	1,5	10,52
	2	82,24	1,5	10,94
	Mitjana →			10,7 ± 0,3
ET 5%	1	61,74	1,6	15,55
	2	59,78	1,6	16,06
	Mitjana →			15,8 ± 0,4
ET 10%	1	75,34	1,6	12,74
	2	69,92	1,6	13,73
	Mitjana →			13,2 ± 0,7
ET 15%	1	98,46	1,5	9,14
	2	101,4	1,5	8,88
	Mitjana →			9,0 ± 0,2

On *t* és el temps necessari perquè la massa *m* del compòsit flueixi. Les marques estandarditzades (ISO1133) per un pes de 2,16 Kg (21,55N) van ser utilitzades per la referència de temps.

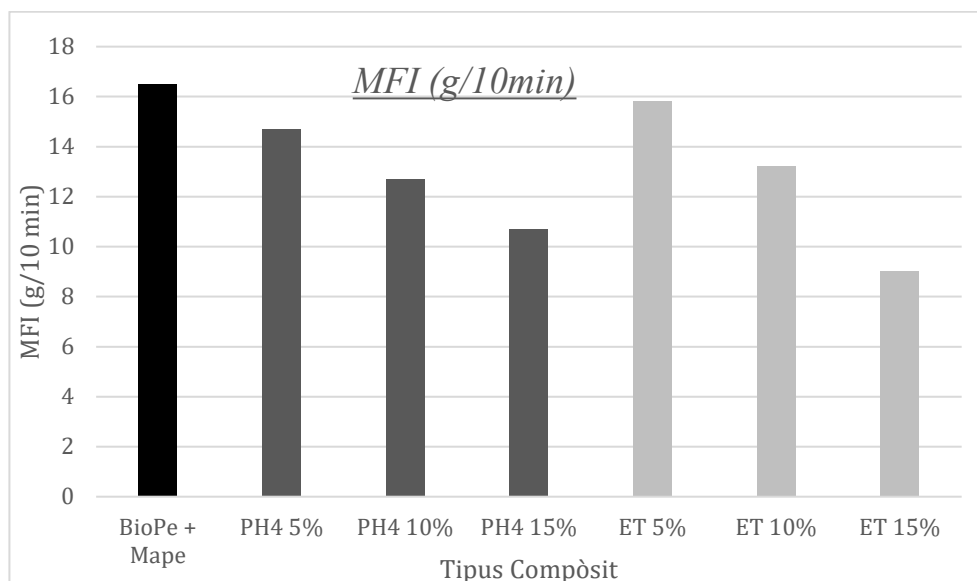


Figura 65: MFI Compòstis

S'observa a la taula anterior que l'índex de fluïdesa disminueix a mesura que augmenta el concentració màssica de ferradures. Pel que fa al índex obtingut pel BioPe+Mape (16,5g/10min), aquest s'apropa al MFI indicat per la fitxa tècnica del BioPe (20g/10min) i, considerant que el MAPE presenta un MFI de 5g/10minuts, es pot justificar perfectament el valor obtingut de 16,5g/10min.

La disminució del índex de fluïdesa amb la concentració de ferradures és deguda a la força de cohesió que es genera entre la matriu i el reforç, fent que les propietats plàstiques i mal·leables del polímer disminueixin i sigui més difícil de manipular. Aquests resultats es poden comparar amb els obtinguts per els obtingut per Aguado et, al 2022 on es van fer servir fibres de colza (*Brassica Napus*) en la elaboració de compòstis amb BioPe, obtenint valors de MFi de 55g/10min per 10kg i 210 graus centígrads. Aquesta diferència de resultats pot ser deguda a la longitud de la fibra de colza, que és molt més elevada que les ferradures de closca de festuc, fent que dificulti més la fluïdesa de compòsit.

6.3.4.- Anàlisi morfològic de les ferradures

A la Taula 20 i Taula 21 es mostren el resultats de l'anàlisi morfològic de les ferradures abans i després del procés d'elaboració de compòstis, respectivament. Els resultats de les taules mostren la mitjana dels 4 anàlisis realitzats.

Taula 20: Morfologia fibres sense tractar

<i>Abans compòsit</i>			
	Paràmetre	Valor	NB OBJ (M/g)
Fibres	Nombre de fibres	21.799	
	Longitud aritmètica i ponderat en longitud	0,180; 0,297	
	Ample (Um) (<i>width</i>)	25,3	
	Massa Lineal (mg/m)	0,6472	
	Angle de torsió i fibres en torsió (%)	128; 2,9	7.743
	Rissat (%) (<i>Curl</i>)	3,9	
	Rati en longitud de microfibras (%)	1.544	
	Puntes trencades (%)	46,77	
Petits Elements	Petits elements (% en longitud)	68,3	69.122
	Percentatge de petits elements	16,3	

Taula 21: Morfologia fibres separades del compòsit

<i>Després compòsit</i>			
	Paràmetre	Valor	NB OBJ (M/g)
Fibres	Nombre de fibres	12.819	
	Longitud aritmètica i ponderat en longitud	0,164; 0,214	
	Ample (Um) (<i>width</i>)	20,2	
	Massa Lineal (mg/m)	1,3069	
	Angle de torsió i fibres en torsió (%)	135; 0,9	4,285
	Rissat (%) (<i>Curl</i>)	2,0	
	Rati en longitud de microfibras (%)	0.273	
	Puntes trencades (%)	29,29	
Petits Elements	Petits elements (% en longitud)	42,6	16,865
	Percentatge de petits elements	7,56	

Així mateix, a la Figura 66 i Figura 67 es mostren les imatges obtingudes a l'anàlisi de les fibres abans i després de la elaboració de compòsits, respectivament.

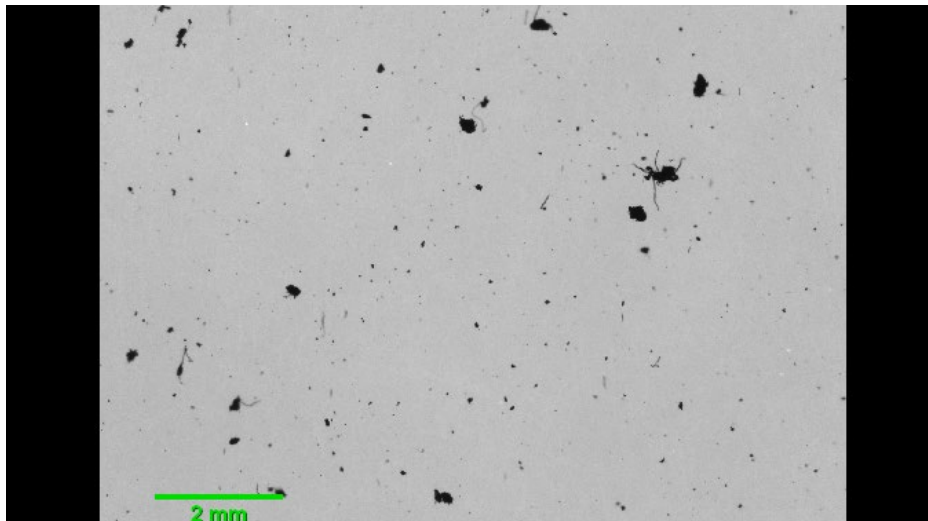


Figura 66: Ferradures festuc abans elaboració compost

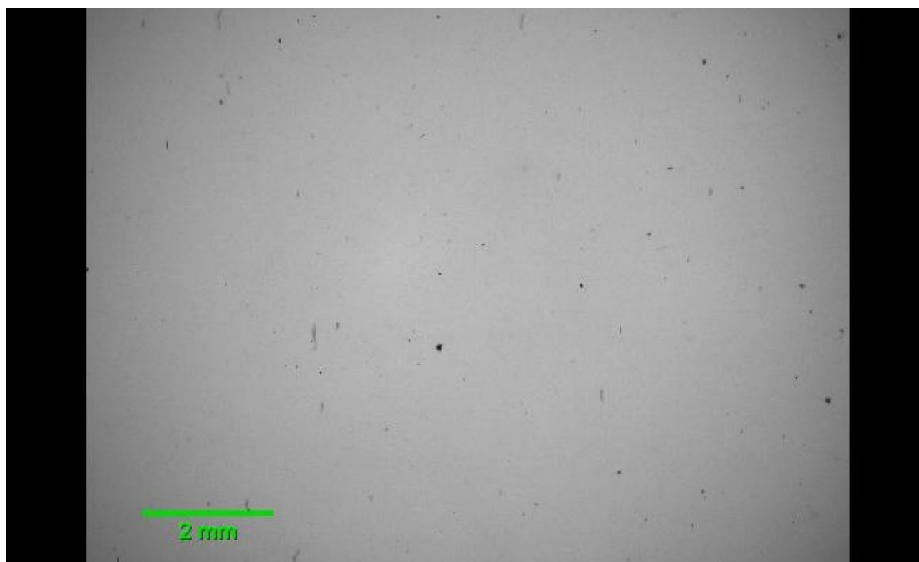


Figura 67: Morfologia després del compounding

S'observa a les figures anteriors que les ferradures de festuc presenten una morfologia corpuscular irregular. Això permet deduir que les ferradures no conformaran cap mena d'ordenació dins del compost i presentaran una distribució irregular i discontinua, fent que això pugui empobrir les propietats mecàniques del compost. Per altra banda, a les taules es pot observar que l'ample de les ferradures és de 25,3 μ m abans del procés i 20,5 μ m després del procés; aquesta petita diferència no és significativa i s'interpreta que la ferradura no ha patit canvis de diàmetre durant el procés. Així mateix, la longitud aritmètica ha disminuït relativament: ha passat de 0,180 a 0,164, essent aquest canvi molt petit com per considerar que és degut als processos de compressió o cisalla. Cal dir que el rati d'aspecte obtingut no és molt elevat (140), però és poc comprovar a les imatges que les ferradures no presenten un rati d'aspecte tant elevat, això pot ser degut a que l'Equip MorFi estigui pensat per a analitzar

fibres enlloc de ferradures i que durant l'anàlisi hagi comptabilitzat altres formes que no són les de les closques de festuc.

6.3.5.- Termogravimetria

Els anàlisis termogravimètrics s'han dut a terme sobre porcions de mostra de 2 a 4mg aproximadament en un rang de temperatures de 30°C a 600°C . A la Figura 68 es mostra la variació de la massa de les mostres el temps i la temperatura, mentre que a la Figura 71 es mostra la funció derivada de la variació de la massa amb la temperatura, aquesta necessària per estudiar el punt d'inflexió.

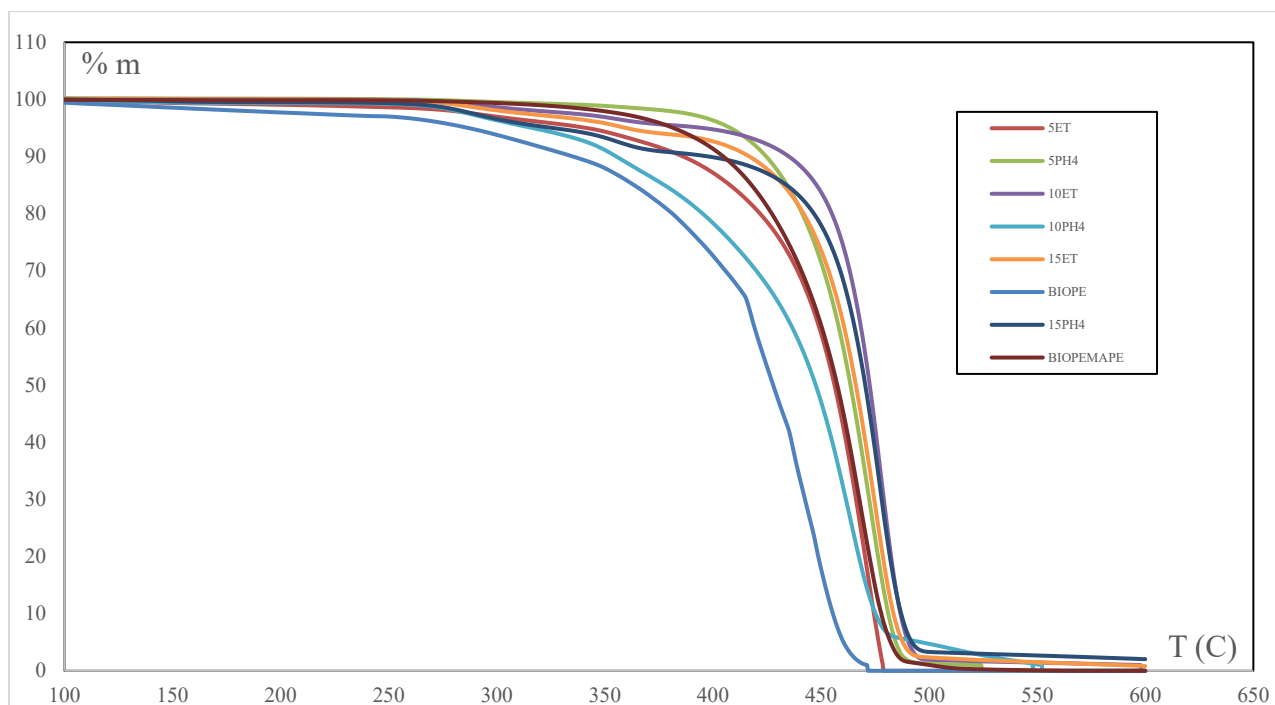


Figura 68: TGA variació %massa amb temps

Es pot veure a la gràfica superior, la descomposició de les mostres s'accentua quan s'assoleix una temperatura de 450°C, essent el BioPE el primer de tots. Assolida una temperatura de 475 °C totes les mostres han perdut el 90% de la seva massa inicial. Es pot observar també que els compòsits de ET amb 10%w/w de reforç i PH4 amb 15% w/w de reforç són els que triguen més en descompondre, mentre que els compòsits amb PH4 10% i ET5% són els que presenten una descomposició més ràpida. Cal destacar que la mescla de BioPe i Mape també presenta un descomposició relativament lenta. A la Taula 22, on es mostren els percentatges de massa restants un cop finalitzat l'assaig (600 °C), es pot observar que les mostres de BioPE, BioPE-MAPE(6%w/w) i 10PH4 han presentat una pèrdua de massa del 100%, mentre

que els compòsits de PH4-15%, ET15% i ET10% presenten una descomposició final pròxima al 99%, en els dos últims casos, i del 98% pel primer cas.

Taula 22: Massa residual TGA

Mostra	%massa (600°C)
BIOPE	0,00
5ET	0,00
5PH4	0,4588
10ET	1,0036
10PH4	0,00
15ET	0,8326
15PH4	2,0437
BIOPEMAPE	0,00

Així mateix, a la Taula 23 es mostra la temperatura a la qual es va produir una pèrdua de pes del 10% i el 50%, respectivament. Es pot observar que la temperatura de descomposició del 50%w del BioPE és la més baixa, seguida per la del compòsit 10PH4 i la mescla de BioPE-MAPE, mentre que les mostres de 15PH4 i 10ET assoleixen el 50% de descomposició a temperatures més elevades. Aquesta mateixa tendència es pot observar a la Figura 69.

Taula 23: Pèrdua de pes [T]

Mostra	Pèrdua de pes	
	T(°C) 10%w	T(°C) 50%w
BIOPE	334,50	427,83
5 ET	386,17	456,17
5 PH4	424,50	463,50
10ET	435,00	472,50
10 PH4	355,17	447,50
15ET	416,83	466,00
15PH4	398,00	470,33
BIOPEMAPE	404,67	457,50

Cal dir que el compòsit 10PH4 no s'ajusta a la tendència esmentada anteriorment, on l'adició de ferradures alenteix la descomposició; això pot ser degut a que la mixió d'aquest compòsit no fos correcta i que la porció subjecte a estudi no tingués una concentració de ferradures real del 10%. Per altra banda, es pot observar que el solvent emprat en l'extracció no afecta a l'estabilitat tèrmica del compòsit.

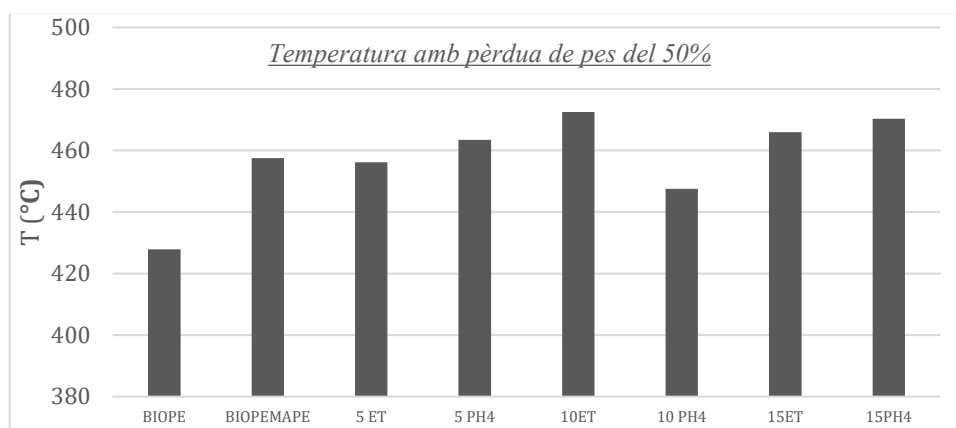


Figura 69: Temperatura amb 50% pèrdua de massa

Aquests resultats es poden comparar amb els obtinguts per Zeghlouli et al., 2023 on la matriu termoplàstica de BioPE presentava una descomposició massica del 10% a una temperatura de 460°C, mentre que en aquest cas era de 427°C, aquesta petita diferència pot ser deguda a que els proveïdors del BioPE son diferents. Adicionalment, els resultats dels compòsits es poden comparar amb els obtinguts per Salazar-Cruz et al. 2022 on es va realitzar un anàlisi termogravimètric de compostos elaborats amb closa de festuc i polipropilè (PP), obtenint valors de descomposició del 50% a temperatures de 450°C amb unes concentracions de reforç del 2 i 5% w/w% i una descomposició del 90% a 475°C [74]. En aquest estudi també s'observava que la presència de ferradures de closca de festuc millorava l'estabilitat tèrmica del compòsit.

Per altra banda s'observa que l'adició d'agent d'acoblament MAPE (polietilè empeltat amb anhídrid maleic) també atribueix certa estabilitat tèrmica al BioPE, això pot ser degut a que el MAPE presenta temperatures de descomposició més altes. Aquesta tendència també es pot observar en estudis reportats per Kim et al. 2006 en el que l'augment de la concentració de MAPE en compòsits de polietilè de baixa densitat reforçats amb farina alentia la descomposició del compòsit. La millora de l'estabilitat tèrmica dels compostos tractats amb agents d'acoblament es deguda a la millora de l'adhesió de la interfase (Kim, 2006) [75].

Amb els anteriors resultats, es pot afirmar que l'adició de ferradures de festuc afecten a la descomposició dels compòsit, fent que el procés sigui més lent; per el cas del PH4 amb un 10% de reforç la descomposició del 50% és a 447°C mentre que amb un 15% de reforç és a 470°C. Això pot estar degut a que el contingut en cel·lulosa, hemicel·lulosa i lignina de les closques presenta temperatures de descomposició més altes. Segons la literatura reportada, la descomposició tèrmica de tots els components de la lignocel·lulosa biomàssica es produeix a diferents intervals de temperatura; és a dir, la pèrdua de l'hemicel·lulosa es descompon entre

210 i 325 °C, la cel·lulosa es descompon entre 310 i 400 °C i la lignina es degrada durant un ampli rang de temperatures, és a dir, de 160 a 900 °C (Gupta, 2020) [76]. Això pot indicar que el contingut de lignina (13,80% en les closques com es pot observar a la Taula 3) faci que el procés de descomposició sigui més lent. També es pot dir que el contingut massic residual després de la finalització del assaig (un 2%w/w aprox.) sigui de lignina o cendres.

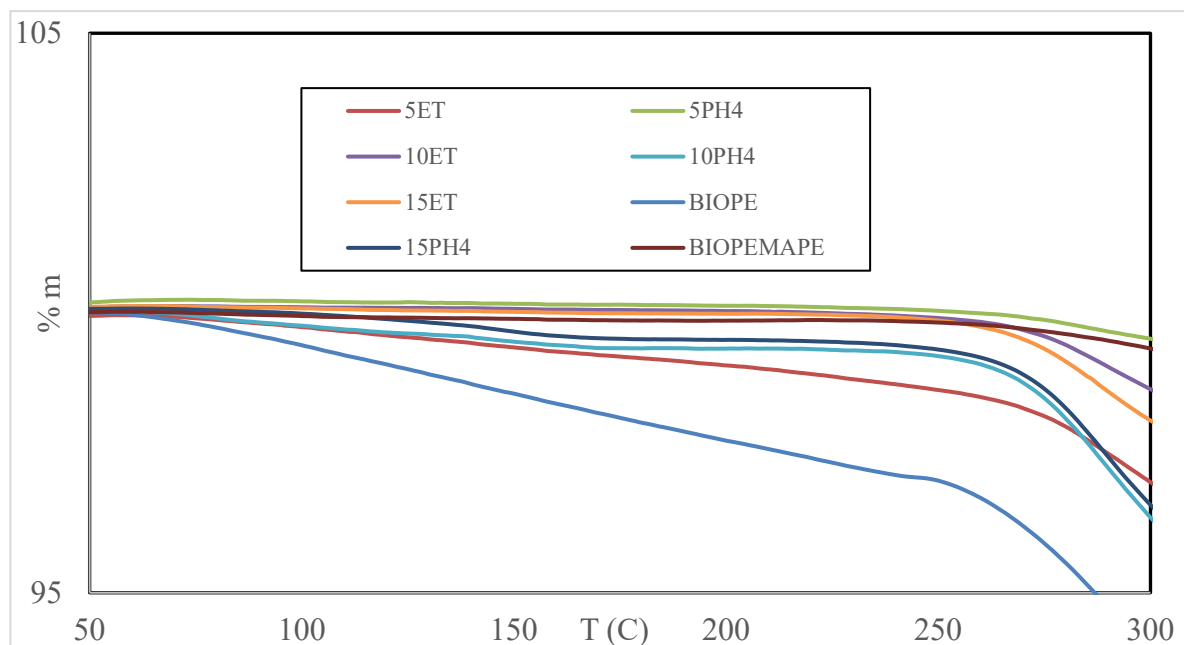


Figura 70: Descomposició TGA Primera fase

A la Figura 70, en la qual es representa la descomposició a temperatures inferiors a 300°C, es pot observar que a partir de 100°C la velocitat de descomposició augmenta; això és degut a la evaporació d'aigua un cop assolida la seva temperatura de canvi d'estat. Així mateix, es pot observar que el Biope i el BioPE-MAPE presenten una descomposició més accelerada que la resta de components

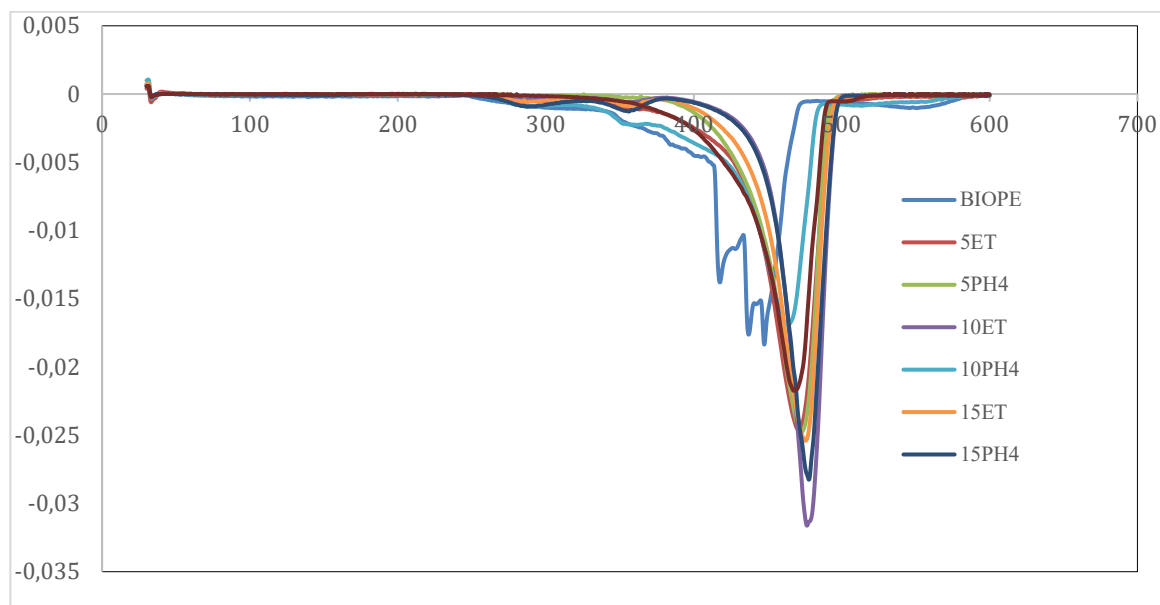


Figura 71: Derivada TGA

A la Figura 71, on es mostren les funcions derivades de la reducció massica amb la temperatura, es pot observar que el BioPE presenta una degradació relativament estable amb una pendent que puja i baixa, mentre que els compòsits presenten pics accentuats a temperatures de 470°C, fent que la descomposició sigui quasi instantània en una rang de temperatures molt estret. Observant la gràfica també es pot veure que la derivada de la descomposició del BioPE presenta 4 pics, mentre que la resta de components només en presenta un. Això indica que la degradació del polietilè és progressiva.

Tal i com es pot veure a la Taula 24, on es mostra el pendent màxim de la pèrdua de massa amb el canvi de temperatura, el BioPe presenta una descomposició més lenta (-0,01835 %m/°C), mentre que els compòsits 10ET i 15PH4 presenten pendents de -0,03163 i -0,02826%m/°C, respectivament. Cal destacar que el tipus de solvent utilitzat en l'extracció de closques no afecta a la estabilitat tèrmica del compòsit.

Taula 24: Màx Derivada TGA

Mostra	Pendent màxim (%m/°C)	Temperatura(°C)
BIOPE	-0,01835	447,7
5ET	-0,02460	471,0
5PH4	-0,02477	472,7
10ET	-0,03163	476,5
10PH4	-0,01690	463,7
15ET	-0,02540	475,5
15PH4	-0,02826	477,8
BIOPEMAPE	-0,02174	467,7

7.- Conclusions

Els anàlisis colorimètrics aplicats per avaluar el contingut de polifenols de les closques de festuc han donat, en general, molts bons resultats (TPC \approx 150 i DPPH_{CE50} \approx 388 μ g/mL). El solvent que ha presentat un millor rendiment d'extracció ha sigut la solució Buffer de PH4, essent el temps d'extracció més òptim el de 2 hores. Això indica que la majoria de components solubles continguts a la closca s'extreuen durant les primeres fases de la operació. Així mateix, cal indiciar que, generalment, les extraccions de 2 hores presenten un major potencial antioxidant pel que fa a la prova de TPC.

Així mateix, l'adició d'extractes liofilitzats a recobriments de paper amb l'objectiu d'utilitzar-los com a recobriments alimentaris també ha atribuït propietats d'inhibició de radicals lliures als papers, fent que aquests puguin ser útils com a tecnologia d'envasat actiu amb activitat antioxidant en MAP. A més a més, mitjançant les proves de permeabilitat al aire i angle de contacte, s'ha comprovat que el recobriments amb nanofibres de cel·lulosa atribueix propietats de barrera de difusió de gasos al paper, essent aquest més notable quan les CNF tenien una concentració de TEMPO més elevada (15%). Això és degut a que les CNF cobreixen els porus presents en el paper, dificultant el pas de gasos, com també atribueixen propietats de resistència gràcies a la seva naturalesa cristal·lina. Tanmateix, el nombre de capes de recobriments aplicades és directament proporcional a les propietats barrera i capacitat antioxidant del paper.

Pel que fa a la obtenció de materials compostos, l'anàlisi morfològic ha determinat que les ferradures vegetals presenten formes corpusculars, amb ratis de longitud-secció propers a la unitat. Això implica que el reforç del compost és de tipus discontinu, amb una distribució heterogènia sense cap mena d'ordenació de partícules, i que el compost presentarà propietats mecàniques similars independentment de la direcció en la que s'apliqui una resistència. Això permet deduir que les partícules de ferradura poden generar zones de concentració de forces que provoquin punts de trencament del material. Així mateix, els estudis de densitat permeten establir que els composts presenten una densitat molt baixa (0,64g/cm³) en comparació amb la resta de ferradures. L'anàlisi morfològic de les ferradures després de l'extracció ha permès establir que les forces de cisalla a la quals son sotmeses les fibres durant la elaboració del compost no afecten la forma de les ferradures i això és degut a la naturalesa corpuscular d'aquestes. Per últim, la termogravimetria dels composts ha permès determinar que el reforç amb closques de festuc augmenta l'estabilitat tèrmica del material gràcies al seu contingut en lignina o hemicel·lulosa, components que es caracteritzen per tenir una descomposició lenta.

Amb tot això es poden resumir les conclusions obtingudes com a:

1. Les closques de festuc extreïdes amb solvents PH4 i Etanol permeten l'extracció de grups polifenòlics amb rendiments pròxims al 2% w/w. El temps d'extracció òptim és de 2 hores mentre que les extraccions que presenten més activitat antioxidant són de 18 hores.
2. El recobriment de paper amb nano-fibres de cel·lulosa permet millorar les propietats barrera del paper, fent que aquest sigui apte per al seu ús en recobriment alimentari. L'addició d'extractes polifenòlics en el recobriment atribueix propietats d'inhibició de radicals lliures al paper, fent que aquest sigui útil per a *Active Packagings*.
3. El compost reforçat amb ferradures de festuc és fàcilment injectable i presenta una densitat relativament baixa, però la naturalesa morfològica de les ferradures pot implicar l'empobriment de les seves propietats mecàniques. A concentracions baixes de reforç es pot utilitzar perfectament com a reforç i les ferradures no pateixen modificacions morfològiques significants durant el compounding. L'addició de ferradures de festuc millora l'estabilitat tèrmica dels compòsits.

8.- Pressupost i planificació.

En aquest apartat es plantejaran els costos econòmics associats al desenvolupament del present projecte, incloent mà d'obra, materials i reactius utilitzats, així com també els equips utilitzats durant els procediments analítics i de tractament. Addicionalment, es representarà la planificació que s'ha seguit durant la realització del projecte amb les seves respectives etapes i els recursos humans implicats en cada fase.

La implicació econòmica del treball es dividirà en mà d'obra, equips, materials i reactius. El preu unitari dels reactius es podrà expressar en € per litre o per kg. Cal indicar que el material de baix cost, com ara vasos de precipitats o pipetes, no es contemplen en aquest pressupost. En el cas dels equips, com que la seva compra no està subjecte a aquest projecte i son propietat de LEPAMAP, es suposa que ja estan amortitzats i es farà una estimació del cost energètic que suposa el seu ús. En aquest cas s'ha suposat un cost energètic de 0,2€/KWh i un potència de 2.500W en els equips d'alt consum, suposant un cost de 0,5€/h. En el equips de baix consum, com ara l'equip de recobriment, les balances o els mixers, s'ha suposat una potència de 800W i un cost de 0,16€/h. A la Taula 25 es poden observar els costos associats als reactius i materials utilitzats:

Taula 25: Costos Equips

Equip	Cost Energètic (€/KWh)	Unitats (h)	Import (€)
Mescladora Brabender	0,50	17,00	8,50
Sprout Waldron	0,50	2,00	1,00
Liofilitzador Kalsetin	0,50	35,00	17,50
Angle contacte Krüss	0,50	1,50	0,75
Analitzador Humitat	0,16	0,25	0,04
Placa Calefactora VELP	0,50	192,00	96,00
Espectrofotòmetre	0,50	5,00	2,50
Estufa ISP	0,50	200,00	100,00
Incubadora	0,50	10,00	5,00
Mixer Ultraturrax	0,16	0,10	0,02
Equip Coating	0,16	0,00	0,00
Balança analítica	0,16	20,00	3,20
Balança Kern	0,16	20,00	3,20
Molí Retsch	0,50	10,00	5,00
Equip MFI	0,16	35,00	5,60
Analitzador Morfi	0,50	2,00	1,00
Total			249,31 €

A Taula 26 es poden observar els costos associats als reactius i materials utilitzats.

Taula 26: Cost Materials i Reactius

Tipus	Concepte	Cost unitari (€/Un)	Unitats (Kg o L)	Import (€)
Reactius	Alcohol etílic 96%	5,0	2,0	10,0
	Àcid Acètic Glacial	10,6	0,5	5,3
	DPPH	204.000	0,01	1.020,0
	Àcid Gàl·lic	198,0	0,3	49,5
	Acetat de sodi	16,9	0,0	0,2
	Decahidronaftalè	400,0	1,0	400,0
	Carbonat sòdic	3,9	0,1	0,2
	Nanocel·lulosa	75,8	0,3	19,0
	Matriu BioPE SHA	52,0	4,0	208,0
	Agent acoblament MAPE	50,0	0,1	5,0
Materials	Vials 5mL	0,3	30,0	9,0
	Paper Saica	0,5	0,1	0,1
	Paper filtre	0,5	0,1	0,1
Total				1.726,2€

Per tal de determinar els costos associats a la mà d'obra, s'ha fet servir el programari Project, que ha permès obtenir el nombre total d'hores dedicades a cada tasca. Pel que fa al cost de cada membre de l'equip, s'ha suposat un preu de 15€/hora per l'Enginyer Químic (Tutor/Cap projecte o PDI que ha donat suport) i un preu de 8€/hora per al tècnic Junior (Estudiant). S'ha suposat una dedicació del 20% per part de l'Enginyer Químic i un 50% per part del tècnic Junior. Amb això s'obtenen els costos de la Taula 27:

Taula 27: Cost mà d'obra

	Concepte	Unitats (Hores)		Cost	
		Enginyer Químic	Tècnic Junior	Enginyer Químic	Tècnic Junior
Fase Preliminar	Formulació Projecte	20	0	300 €	0 €
	Recerca Bibliogràfica	40	0	600 €	0 €
	Elaboració Proposta	5	6	75 €	48 €
	Obtenció Material	5	0	75 €	0 €
Fase Experimental	Extracció Polifenols	1	75	15 €	600 €
	Recobriments de paper	1	80	15 €	640 €
	Elaboració compòsits	3	60	45 €	480 €
Fase de Síntesi	Redacció Memòria	2	110	30 €	880 €
	Revisió i correcció	40	0	600 €	0 €
TOTAL		115	331	1.755 €	2.648 €

Els costos totals associats al projecte, incloent tots els apartats anteriors, es mostren a la Taula 28. En aquesta taula es pot observar que la major part del cost és deguda a la mà d'obra, sumant un 68,9% del cost total, mentre que el cost energètic dels equips només implica una petita part del pressupost. Cal dir, però, que el cost dels reactius utilitzats és bastant elevat i suposa quasi un 30% del pressupost total. Així mateix, a la Figura 72 es pot observar perfectament aquesta relació.

Taula 28: Costos Totals projecte

Concepte	Cost	% Total
Mà d'obra	4.373 €	68,9%
Reactius i Materials	1.726 €	27,2%
Maquinària i Equips	249 €	3,9%
Total	6.349 €	100,0%

■ Mà d'obra ■ Reactius i Materials ■ Maquinària i Equips

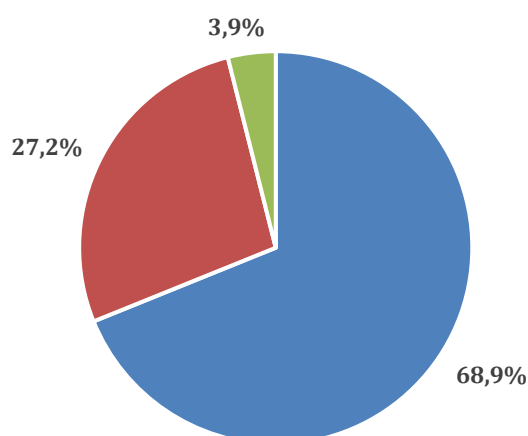


Figura 72: Cost per categoria

Amb referència a la planificació, la duració total del projecte va ser de 124 dies laborals, o 170 dies naturals, amb el seu inici el 17 de Febrer de 2023 i la seva finalització el 4 de Setembre de 2023. Els recursos assignats han sigut 2; el tècnic junior i l'Enginyer Químic, essent aquest últim també el Cap de Projecte. El projecte s'ha dividit en 3 fases: una fase preliminar en la que es van definir els objectius i el plantejament del projecte, a més de presentar la proposta; una fase experimental en la que es realitzen les tasques de laboratori; i una fase de síntesi, en la que es redacta la memòria del projecte amb la seva corresponent discussió dels resultats i la supervisió del cap de projecte. A la Figura 73 es mostra la planificació del projecte.

Nombre de tarea	Duración	Comienzo	Fin	Nombres de los recursos
1. Projecte	147 días	lun 13/02/23 9:00	mar 05/09/23 19:00	
1.1 Fase Preliminar	41 días	lun 13/02/23 9:00	lun 10/04/23 19:00	
Formulació idea projecte	1 día	lun 13/02/23 9:00	lun 13/02/23 19:00	Enginyer Químic
Recerca Bibliogràfica	3 días	mar 14/02/23 9:00	jue 16/02/23 19:00	Enginyer Químic
Elaboració Proposta	1 día	vie 17/02/23 9:00	vie 17/02/23 19:00	Enginyer Químic;Tècnic Junior
Obtenció material	1 día	lun 10/04/23 9:00	lun 10/04/23 19:00	Enginyer Químic
1.2 Fase Experimental	100 días	mar 11/04/23 9:00	lun 28/08/23 19:00	
1.2.1. Fase I- Obtenció Polifenols	40 días	mar 11/04/23 9:00	lun 05/06/23 19:00	
Extracció closques	20 días	mar 11/04/23 9:00	lun 08/05/23 19:00	Tècnic Junior;Enginyer Químic
Anàlisis Colorimètrics	20 días	mar 09/05/23 9:00	lun 05/06/23 19:00	Enginyer Químic;Tècnic Junior
1.2.2. Fase II- Recobriment de paper	30 días	mar 06/06/23 9:00	lun 17/07/23 19:00	
Assecatge i Liofilització	8 días	mar 06/06/23 9:00	jue 15/06/23 19:00	Enginyer Químic;Tècnic Junior
Elaboració de suspensions i recobriments	10 días	vie 16/06/23 9:00	jue 29/06/23 19:00	Tècnic Junior
Ànàlisis colorimètrics	10 días	vie 30/06/23 9:00	jue 13/07/23 19:00	Tècnic Junior
Anàlisis propietats barrera	2 días	vie 14/07/23 9:00	lun 17/07/23 19:00	Enginyer Químic;Tècnic Junior
1.2.3. Fase III - Compòstis	22 días	vie 28/07/23 9:00	lun 28/08/23 19:00	
Desfribació closques	1 día	vie 28/07/23 9:00	vie 28/07/23 19:00	Enginyer Químic;Tècnic Junior
Assecatge	3 días	lun 31/07/23 9:00	mié 02/08/23 19:00	Tècnic Junior
Elaboració compòstis	8 días	jue 03/08/23 9:00	lun 14/08/23 19:00	Enginyer Químic;Tècnic Junior
Estudis preliminars	10 días	mar 15/08/23 9:00	lun 28/08/23 19:00	
1.3 Fase de Síntesi	31 días	mar 25/07/23 9:00	mar 05/09/23 19:00	
1.3.1. Redacció Memòria	31 días	mar 25/07/23 9:00	mar 05/09/23 19:00	Tècnic Junior
1.3.2. Revisió i correcció	31 días	mar 25/07/23 9:00	mar 05/09/23 19:00	Enginyer Químic

Figura 73: Planificació Projecte

A la Figura 74 es mostra un diagrama de Gantt obtingut del programari Project en el qual es poden observar les diferents etapes del projectes i les seves respectives implicacions.

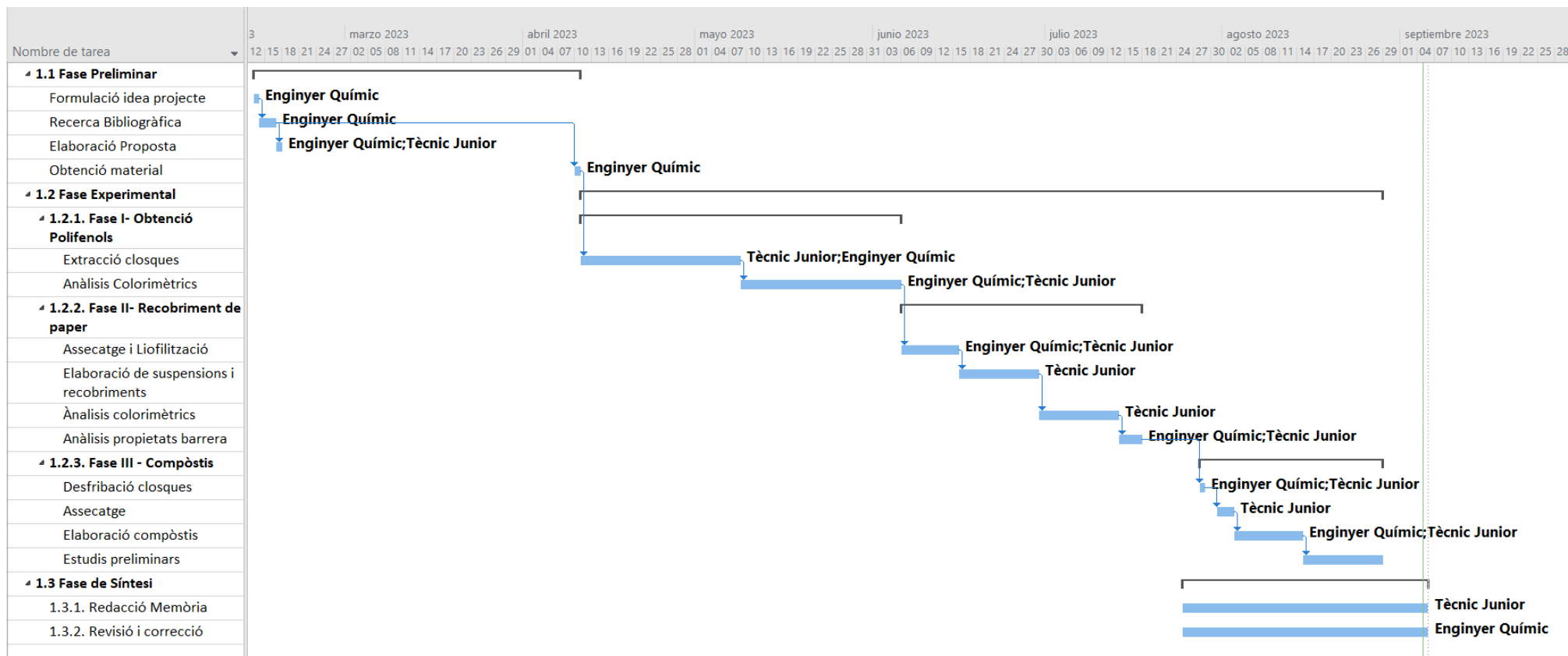


Figura 74: Planificació del projecte

9.- Bibliografía

- 1 Gobierno de España (2022). Encuesta sobre Superficies y Rendimientos Cultivos (ESYRCE).
- 2 Plataforma Tierra. (2022.). Tierra. <https://www.plataformatierra.es/innovacion/pistacho-espana claves-inversion-largo-plazo/>
- 3 da Silva, J.C.G., Alves, J.L.F., Galdino, W.V.d. et al. Combustion of pistachio shell: physicochemical characterization and evaluation of kinetic parameters. *Environ Sci Pollut Res* 25, 21420–21429 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8945-1>
- 4 Sharma, M., & Kaushal, R. (2020). Enhanced producer gas generation by utilizing pistachio shells as a biomass feedstock in an open core downdraft gasifier. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1–12. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1806403>
- 5 S.A. Channiwala, P.P. Parikh, A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels, *Fuel*, Volume 81, Issue 8, 2002, [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4)
- 6 Acenología. (2023, May 18). Metabolismo y significación biológica de los polifenoles del vino - Acenología. Acenología. https://www.acenologia.com/ciencia55_2/
- 7 Quiñones, M., Miguel, M., & Aleixandre, A.. (2012). Los polifenoles, compuestos de origen natural con efectos saludables sobre el sistema cardiovascular. *Nutrición Hospitalaria*, 27(1), 76-89. Recuperado en 22 de agosto de 2023, de http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0212-16112012000100009&lng=es&tlng=es
- 8 Lin, D., Xiao, M., Zhao, J., Li, Z., Xing, B., Li, X., Kong, M., Li, L., Zhang, Q., Liu, Y., Chen, H., Qin, W., Wu, H., & Chen, S. (2016). An Overview of Plant Phenolic Compounds and Their Importance in Human Nutrition and Management of Type 2 Diabetes. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 21(10), 1374. <https://doi.org/10.3390/molecules21101374>
- 9 Tránsito, L. L. M. (2002, April 1). Flavonoides. *Offarm*. <https://www.elsevier.es/es-revista-offarm-4-articulo-flavonoides-13028951>
- 10 Krinsky N. I. (1992). Mechanism of action of biological antioxidants. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*. Society for Experimental Biology and Medicine (New York, N.Y.), 200(2), 248–254. <https://doi.org/10.3181/00379727-200-43429>

-
- 11 Inanli, A. G., Tümerkan, E. T. A., Abed, N. E., Regenstein, J. M., & Özogul, F. (2020). The impact of chitosan on seafood quality and human health: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 97, 404–416. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.01.029>
 - 12 Halliwell, B., 1991. Reactive oxygen species in living systems: sources, biochemistry and role in human diseases. *Am. J. Med.* 91, 14–22
 - 13 Arias-Sánchez, R. A., Torner, L., & Fenton Navarro, B. (2023). Polyphenols and Neurodegenerative Diseases: Potential Effects and Mechanisms of Neuroprotection. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 28(14), 5415. <https://doi.org/10.3390/molecules28145415>
 - 14 Perez-Vizcaino F, Duarte J, Jimenez R et al. (2009) Antihypertensive effects of the flavonoid quercetin. *Pharmacol Rep* 61, 67-75.
 - 15 Ruf JC. Wine and polyphenols related to platelet aggregation and atherothrombosis. *Drugs Exp Clin Res* 1999;25:125-131.
 - 16 Actis-Goretta L, Ottaviani JI, Keen CL, Fraga CG. Inhibition of angiotensin converting enzyme (ACE) activity by flavan-3-ols and procyanidins. *FEBS Lett.* 2003;555:597-600.
 - 17 Wang, J. F.; Schramm, D. D.; Holt, R. R.; et al. A dose-response effect from chocolate consumption on plasma epicatechin and oxidative damage. *J. Nutr.* 2000, 130, 2115S–2119S.
 - 18 Cushnie TPT, Hamilton VES, Chapman DG, Taylor PW, Lamb AJ: Aggregation of *Staphylococcus aureus* following treatment with the antibacterial flavonol galangin. *J Appl Microbiol* 2007, 103:1562-1567.
 - 19 Agüero MB, Gonzalez M, Lima B, Svetaz L, Sánchez M, Zacchino S, Feresin GE, Schmeda-Hirschmann G, Palermo J, Wunderlin D, Tapia A: Argentinean propolis from *Zuccagnia punctata* Cav. (Caesalpinieae) exudates: phytochemical characterization and antifungal activity. *J Agric Food Chem* 2010, 58:194-201
 - 20 Puupponen-Pimia R, Nohynek L, Meier C, Kahkonen M, Heinonen M, Hopia A, Oksman-Caldentey KM: Antimicrobial properties of phenolic compounds from berries. *J Appl Microbiol* 2001, 90:494-507.
 - 21 Kim, H., & Chung, M. S. (2018). Antiviral Activities of Mulberry (*Morus alba*) Juice and Seed against Influenza Viruses. *Evidence-based Complementary and Alternative Medicine*, 2018, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2018/2606583>

-
- 22 Tomaino, A., Martorana, M., Arcoraci, T., Monteleone, D., Giovinazzo, C., & Saija, A. (2010). Antioxidant activity and phenolic profile of pistachio (*Pistacia vera* L., variety Bronte) seeds and skins. <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2010.03.027>
- 23 The pharmacological potential of catechin. (2020). *Indian Journal of Biochemistry & Biophysics*. <https://doi.org/10.56042/ijbb.v57i5.41171>
- 24 Islam, A., Islam, M.S., Rahman, M.K. et al. The pharmacological and biological roles of eriodictyol. *Arch. Pharm. Res.* 43, 582–592 (2020). <https://doi.org/10.1007/s12272-020-01243-0>
- 25 ARTES CALERO, F. Modificaciones de la atmósfera y tratamiento térmicos. En: CONGRESO IBEROAMERICANO DE TECNOLOGÍA POSCOSECHA Y AGRO EXPORTACIONES. [3: Santafé de Bogotá: 2000]. Control de fisiopatías en frutas durante el almacenamiento. Santafé de Bogotá: El Congreso, 2000.
- 26 Jackson, T. C., Acuff, G. R., Vanderzant, C., Sharp, T. R., & Savell, J. W. (1992). Identification and evaluation of volatile compounds of vacuum and modified atmosphere packaged beef strip loins. *Meat Science*, 31, 175–190
- 27 Mozuraityte, R., Kristinova, V., & Rustad, T. (2016). Oxidation of food components. En Elsevier eBooks (pp. 186-190). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-384947-2.00508-0>
- 28 Thuppahige, V. T. W., & Karim, A. (2021). A comprehensive review on the properties and functionalities of biodegradable and semibiodegradable food packaging materials. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 21(1), 689-718. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12873>
- 29 Haghghi, H., Biard, S., Bigi, F., De Leo, R., Bedin, E., Pfeifer, F., Siesler, H. W., & Licciardello, F. (2019). Comprehensive characterization of active Chitosan-gelatin blend films enriched with different essential oils. *Food Hydrocolloids*, 95, 33-42. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.04.019>
- 30 Halek, G.W. (1992). Packaging foods with plastics, Wilmer A. Jenkins, James P. Harrington (Eds.). Technomic (1991), \$75.00 (314 pages) ISBN 0 87762 790 8. *Trends in Food Science and Technology*, 3.
- 31 Jan, J. H., Zhang, Y., & Buffo, R. (2005). Surface chemistry of food, packaging and biopolymer materials. In J. H. Han (Ed.), *Innovations in food packaging* (pp. 45–59). Amsterdam: Elsevier Academic Press.
- 32 Buonocore, G., & Iannace, S. (2013). Molecular and supramolecular design for active and edible packaging systems. *Food Safety Mag*, 19(1), 32.

-
- 33 Xiao, Q., Lu, K., Tong, Q., & Liu, C. (2015). Barrier properties and microstructure of pullulan–alginate-based films. *Journal of Food Process Engineering*, 38(2), 155-161.
- 34 PMMI (2016). Food packaging trends and advances report. Reston, VA, USA: The Association for Packaging and Processing Technologies. Retrieve from <http://www.pmmi.org/files/ResearchandTrends/Industry/Food-Packaging-Trends-ES.pdf> (16 pp.)
- 35 Rastogi, V. K., & Samyn, P. (2015). Bio-Based coatings for paper applications. *Coatings*, 5(4), 887-930. <https://doi.org/10.3390/coatings5040887>
- 36 Salas, C., Nypelö, T., Rodríguez-Abreu, C., Carrillo, C. A., & Rojas, O. J. (2014). Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 19(5), 383-396. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.10.003>
- 37 Li, F., Mascheroni, E., & Piergiovanni, L. (2015). The potential of NanoCellulose in the packaging field: a review. *Packaging Technology and Science*, 28(6), 475-508. <https://doi.org/10.1002/pts.2121>
- 38 Mazega, A., Tarrés, Q., Aguado, R., Pèlach, M. À., Mutjé, P., Ferreira, P. J., & Delgado-Aguilar, M. (2022). Improving the barrier properties of paper to moisture, air, and grease with NanoCellulose-Based Coating suspensions. *Nanomaterials*, 12(20), 3675. <https://doi.org/10.3390/nano12203675>
- 39 Ospina Meneses, Silvia Marcela, & Cartagena Valenzuela, José Régulo. (2008). La atmósfera modificada: una alternativa para la conservación de los alimentos. *Revista Lasallista de Investigación*, 5(2), 112-123. Retrieved August 27, 2023, from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1794-44492008000200014&lng=en&tlng=es.
- 40 Singh, P., Wani, A. A., & Saengerlaub, S. (2011). Active packaging of food products: recent trends. *Nutrition & Food Science*, 41(4), 249-260. <https://doi.org/10.1108/00346651111151384>
- 41 Franke, E. Wijma & K. Bouma (2002) Shelf life extension of pre-baked buns by an ACTIVE PACKAGING ethanol emitter, *Food Additives & Contaminants*, 19:3, 314-322, DOI: 10.1080/02652030110072704
- 42 Gaikwad, K.K., Singh, S. & Negi, Y.S. Ethylene scavengers for active packaging of fresh food produce. *Environ Chem Lett* 18, 269–284 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00938-1>
- 43 Labuza, T. P., & Dugan, L. R. (1971). Kinetics of lipid oxidation in foods. *CRC critical reviews in food technology*, 2(3), 355-405. <https://doi.org/10.1080/10408397109527127>

- 44 Park, H. Y., Kim, S. J., Kim, K. M., You, Y. S., Kim, S. Y., & Han, J. (2012). Development of antioxidant packaging material by applying Corn-Zein to LLDPE film in combination with phenolic compounds. *Journal of Food Science*, 77(10), E273-E279. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2012.02906.x>
- 45 Makwana, S., Choudhary, R., Dogra, N., Kohli, P., & Haddock, J. D. (2014b). Nanoencapsulation and immobilization of cinnamaldehyde for developing antimicrobial food packaging material. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 57(2), 470-476. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.01.043>
- 46 El-Samahy, M. A., Mohamed, S. A., Rehim, M. H. A., & Mohram, M. E. (2017). Synthesis of hybrid paper sheets with enhanced air barrier and antimicrobial properties for food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 168, 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.041>
- 47 Han, T., Lu, L., & Ge, C. (2014). Development and properties of high density Polyethylene (HDPE) and Ethylene-Vinyl acetate Copolymer (EVA) blend antioxidant active packaging films containing quercetin. *Packaging Technology and Science*, 28(5), 415-423. <https://doi.org/10.1002/pts.2114>
- 48 Jesser, E. N., Castillo, L. A., Alonso, Y. N., Urrutia, R., Murray, A. P., Domini, C. E., & Werdin-González, J. O. (2022). Development of active biodegradable films based on chitosan and essential oil to prevent infestation of *Plodia interpunctella* (Lepidoptera: pyralidae). *Food Packaging and Shelf Life*, 34, 100999. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100999>
- 49 Ceballos, R. L., Ochoa-Yepes, O., Goyanes, S., Bernal, C., & Famá, L. (2020). Effect of yerba mate extract on the performance of starch films obtained by extrusion and compression molding as active and smart packaging. *Carbohydrate polymers*, 244, 116495. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116495>
- 50 Dubey, K., Hassan, P. A., & Bhardwaj, Y. (2017). High performance polymer nanocomposites for structural applications. En Elsevier eBooks (pp. 159-194). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801300-7.00005-x>
- 51 Hottle, T. A., Bilec, M. M., & Landis, A. E. (2013). Sustainability assessments of bio-based polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 98(9), 1898-1907. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.016>
- 52 Desai, G. (2023b, enero 20). What are natural fiber composites? basics, applications, and future potentials. Addcomposites. <https://www.addcomposites.com/post/what-are-natural-fiber-composites-basics-applications-and-future-potentials>
- 53 Bayer, J., Granda, L. A., Méndez, J. A., Pèlach, M. A., Vilaseca, F., & Mutjé, P. (2017). Cellulose polymer composites (WPC). In *Advanced high strength natural fibre composites in construction* (pp. 115-139). Woodhead Publishing.

- 54 Aguado, R., Espinach, F. X., Vilaseca, F., Tarrés, Q., Mutjé, P., & Delgado-Aguilar, M. (2022). Approaching a Zero-Waste strategy in rapeseed (*Brassica napus*) exploitation: Sustainably approaching Bio-Based Polyethylene Composites. *Sustainability*, 14(13), 7942. <https://doi.org/10.3390/su14137942>
- 55 Alsaadi, M., Erklj, A., & Abu-khaleefah, K. (2018). Effect of pistachio shell particle content on the mechanical properties of polymer composite. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43, 4689-4696.
- 56 Saitta, M., La Torre, G. L., Potortì, A. G., Di Bella, G., & Dugo, G. (2014). Polyphenols of pistachio (*Pistacia vera* L.) oil samples and geographical differentiation by principal component analysis. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(9), 1595-1603. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2493-3>
- 57 Milinčić, D. D., Popovic, D., Lević, S., Kostić, A. Ž., Tešić, Ž. L., Nedović, V., & Pešić, M. B. (2019). Application of Polyphenol-Loaded nanoparticles in food industry. *Nanomaterials*, 9(11), 1629. <https://doi.org/10.3390/nano9111629>
- 58 Morsy, M.K.; Mekawi, E.; Elsabagh, R. Impact of pomegranate peel nanoparticles on quality attributes of meatballs during refrigerated storage. *LWT* 2018, 89, 489–495. [CrossRef]
- 59 Guija-Poma, Emilio, Inocente-Camones, Miguel Ángel, Ponce-Pardo, John, & Zarzosa-Norabuena, Edwin. (2015). Evaluación de la técnica 2,2-Difenil-1-Picrilhidrazilo (DPPH) para determinar capacidad antioxidante. *Horizonte Médico (Lima)*, 15(1), 57-60.
- 60 McMillin K. W. (2008). Where is MAP Going? A review and future potential of modified atmosphere packaging for meat. *Meat science*, 80(1), 43–65.
- 61 Macko, T., Pasch, H., & Denayer, J. F. (2003). Adsorption of polyethylene standards from decalin on liquid chromatography column packings. *Journal of chromatography. A*, 1002(1-2), 55–62. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(03\)00654-x](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(03)00654-x)
- 62 Naz, S., Ahmad, N., Akhtar, J., Ahmad, N. M., Ali, A., & Zia, M. (2016). Management of citrus waste by switching in the production of nanocellulose. *Iet Nanobiotechnology*, 10(6), 395-399. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2015.0116>
- 63 Özbek, H. N., Yanık, D. K., Fadiloğlu, S., & Göğüş, F. (2019). Optimization of microwave-assisted extraction of bioactive compounds from pistachio (*Pistacia vera* L.) Hull. *Separation Science and Technology*, 55(2), 289-299. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1577444>

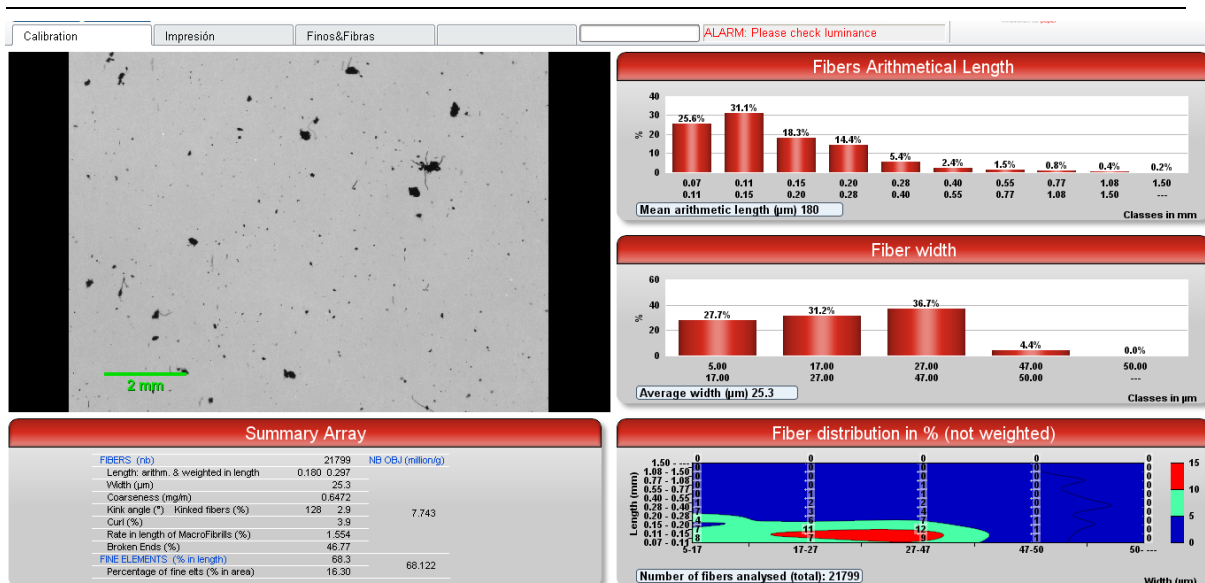
-
- 64 Gündeşli, M. A. (2020). Determination of Sugar, Total Phenol contents-and Antioxidant Activity of various parts 'Uzun' pistachio cultivar (*Pistacia vera* L.) . *International Journal of Agriculture Environment and Food Sciences* , 4 (1) , 62-69 . DOI: 10.31015/jaefs.2020.1.8
- 65 Kilic, I. H., Sarikurkcu, C., Karagoz, I. D., Uren, M. C., Kocak, M. S., Cilkiz, M., & Tepe, B. (2016). A significant by-product of the industrial processing of pistachios: shell skin – RP-HPLC analysis, and antioxidant and enzyme inhibitory activities of the methanol extracts of *Pistacia Vera* L. shell skins Cultivated in Gaziantep, Turkey. *RSC Advances*, 6(2), 1203-1209. <https://doi.org/10.1039/c5ra24530c>
- 66 De Azeredo, H. M. C., De Freitas Rosa, M., & Mattoso, L. H. C. (2017). Nanocellulose in bio-based food packaging applications. *Industrial Crops and Products*, 97, 664-671. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.013>
- 67 Zhu, F. (2021b). Polysaccharide based films and coatings for food packaging: Effect of added polyphenols. *Food Chemistry*, 359, 129871. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129871>
- 68 Ehman, N. V., Felissia, F. E., Tarrés, Q., Vallejos, M. E., Mutjé, P., & Area, M. C. (2020). Effect of nanofiber addition on the physical–mechanical properties of chemimechanical pulp handsheets for packaging. *Cellulose*, 27(18), 10811-10823. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03207-5>
- 69 Angeli, L., Morozova, K., & Scampicchio, M. (2023). A Kinetic-based Stopped-flow DPPH• method. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-343827>
- 70 Syahida, S. N., Ainun, Z., Ismail-Fitry, M. R., & Hanani, Z. N. (2020). Development and characterisation of Gelatine/Palm Wax/Lemongrass Essential Oil (GPL)-coated paper for active food packaging. *Packaging Technology and Science*. <https://doi.org/10.1002/pts.2512>
- 71 Razavi, S. M., Rafe, A., Moghaddam, T. M., & Amini, A. M. (2007). Physical properties of pistachio nut and its kernel as a function of moisture content and variety. Part II. Gravimetric properties. *Journal of Food Engineering*, 81(1), 218-225. (doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.10.024)
- 72 Salasinska, K., Polka, M., Gloc, M., & Ryszkowska, J. (2016). Natural fiber composites: the effect of the kind and content of filler on the dimensional and fire stability of polyolefin-based composites. *Polimery*, 61(4), 255-265. (dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.255)

- 73 Maghsoudi, H., Khoshtaghaza, M. H., & Minaei, S. (2010). Selected geometric characteristics, density, and mechanical properties of unsplit pistachio nut. *International Journal of Food Properties*, 13(2), 394-403. <https://doi.org/10.1080/10942910802571745>
- 74 Salazar-Cruz, B. A., Chávez-Cinco, M. Y., Morales-Cepeda, A. B., Ramos-Galván, C. E., & Rivera-Armenta, J. L. (2022). Evaluation of thermal properties of composites prepared from pistachio shell particles treated chemically and polypropylene. *Molecules*, 27(2), 426. <https://doi.org/10.3390/molecules27020426>
- 75 Kim, H. S., Kim, S., Kim, H. J., & Han, Y. (2006b). Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. *Thermochimica Acta*, 451(1-2), 181-188. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.09.013>
- 76 Gupta, S., Gupta, G. K., & Mondal, M. K. (2020). Thermal degradation characteristics, kinetics, thermodynamic, and reaction mechanism analysis of pistachio shell pyrolysis for its bioenergy potential. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(11), 4847-4861. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01104-2>

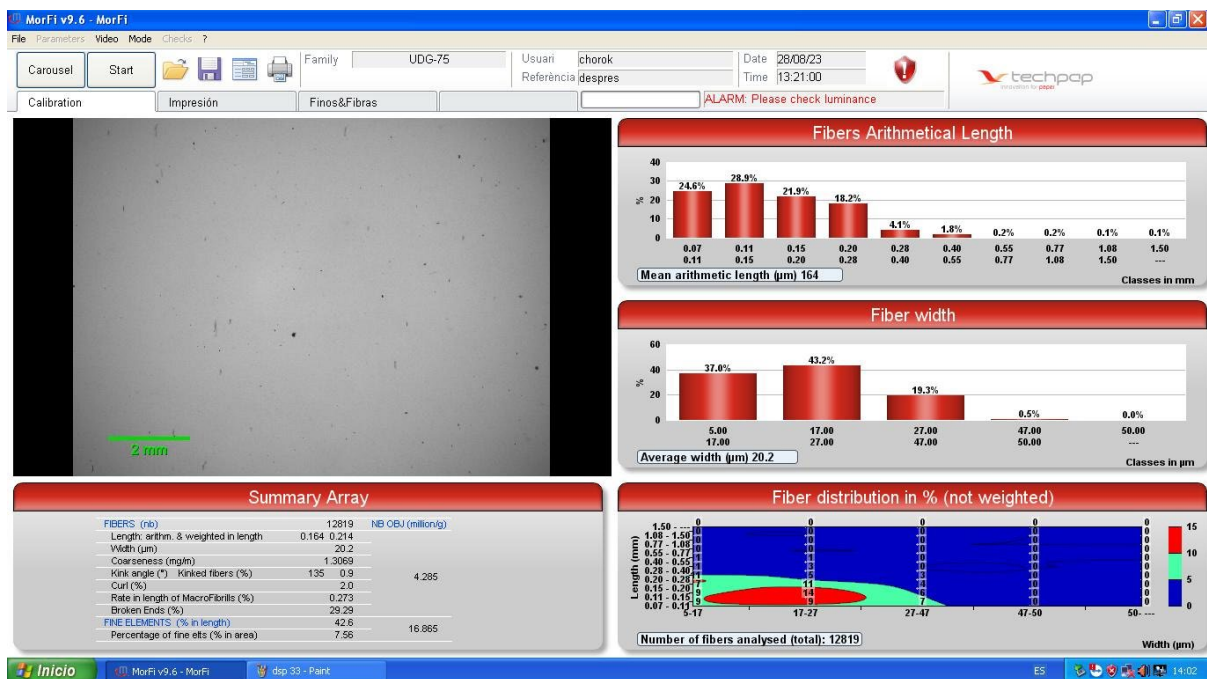
10.- Annexos

Morfi fibres sense processat:





MorFi fibres després de processar:





TGA:

